



Vers le confinement contrôlé de nanoparticules dans un réseau organique nanoporeux auto-assemblé sur surface

Alice Six

► To cite this version:

Alice Six. Vers le confinement contrôlé de nanoparticules dans un réseau organique nanoporeux auto-assemblé sur surface. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066557 . tel-01330978

HAL Id: tel-01330978

<https://theses.hal.science/tel-01330978>

Submitted on 13 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale Physique et Chimie des Matériaux (ED397)

Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Equipe Polymères

Vers le confinement contrôlé de nanoparticules dans un réseau organique nanoporeux auto-assemblé sur surface

Par Alice Six

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 2 Novembre 2015

Devant un jury composé de :

Dr. Chantal Andraud	Directrice de Recherche, ENS, Lyon	Rapportrice
Dr. Philippe Lang	Directeur de Recherche, ITODYS, Paris 7	Rapporteur
Pr. Anna Proust	Professeur, IPCM, Paris 6	Examinatrice
Pr. André-Jean Attias	Professeur, IPCM, Paris 6	Directeur de thèse
Pr. Christophe Petit	Professeur, MONARIS, Paris 6	Co-directeur
Dr. David Kréher	Maitre de conférence, IPCM, Paris 6	Invité

« Dans la vie rien n'est à craindre, tout est à comprendre. »

Marie Skłodowska-Curie

« There is Plenty of Room at the Bottom »

Richard Feynman

Après trois ans de travail et tant d'expériences et de rencontres, autant humaines que professionnelles, je tiens à remercier toutes les personnes qui se sont impliquées, de près ou de loin, dans ces travaux de thèse

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, sous la direction du Dr. Corinne AUBERT), équipe dirigée successivement par le Pr. Alain Fradet puis le Dr. Laurent Bouteiller. Je les remercie tous les trois de m'y avoir accueillie. Je remercie également le réseau C'Nano IdF pour le financement qu'il m'a accordé.

Je tiens également à remercier les membres du jury, notamment les Dr. Chantal Andraud et Philippe Lang qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en qualité de rapporteurs, ainsi que la Pr. Anna Proust pour avoir accepté le rôle d'examinatrice. De même, merci au Pr. Christophe Petit pour avoir co-dirigé cette thèse.

Concernant l'équipe Polymères, je remercie tout particulièrement mon Directeur de thèse le Pr. André-Jean Attias, pour m'avoir confié ce sujet et je lui suis reconnaissante de la confiance et de l'autonomie qu'il m'a toujours accordées. Je poursuis par le Dr. David Kréher, pour m'avoir encadrée, soutenue et encouragée tout au long de ces trois années, pour sa patience et sa gentillesse. Je remercie également le Dr. Fabrice Mathevet pour ses conseils et sa bonne humeur permanente.

Une partie de cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Electronique et nanoPhotonique Organique (LEPO) au CEA où j'ai pu caractériser par STM les composés synthétisés durant ce doctorat, et cela grâce à l'aide précieuse du Dr. Fabrice Charra, qui m'a accueillie chaleureusement dans son laboratoire et s'est toujours montré disponible et à l'écoute. Je remercie également le Dr. Ludovic Douillard pour ses conseils avisés.

Enfin, une partie importante des travaux présentés dans cette thèse ont été obtenus au sein du Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques (LM2N) en collaboration avec Farid Kameche, dans le cadre de sa thèse, effectuée en parallèle de la mienne : je tiens donc à le remercier pour avoir participé pleinement à la réussite de

ce projet, mais aussi pour ses explications concernant la synthèse des nanoparticules et pour m'avoir aidée à maîtriser le STM.

Je dois également la finalisation de cette thèse à tous ceux qui m'ont entourée au cours de ces trois années : mes collègues de l'équipe Polymères, en particulier Emilie, Andréa, Soum, Lydia, ou encore Claire pour son aide en RMN, mais aussi mes collègues du CEA, Patrick, Céline et Maud.

Enfin, un grand merci à mes parents et mes grands-parents pour avoir toujours cru en moi, et m'avoir toujours encouragée.

INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
1. Auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces.....	17
1.1. Interactions mises en jeu dans les auto-assemblages supramoléculaires sur surface à l'interface liquide/solide.....	17
1.1.1. Interactions molécules-solvant.....	19
1.1.2. Interactions molécules-substrat	21
1.1.3. Interactions intermoléculaires.....	23
1.1.4. Autres paramètres pouvant influencer les auto-assemblages	31
1.2. Les auto-assemblages supramoléculaires nanoporeux sur surface	34
1.2.1. Auto-assemblages de composés à cavité intrinsèque	34
1.2.2. Cavités formées par l'auto-assemblage.....	36
1.2.3. Cavités formées par l'auto-assemblage contrôlé de molécules portant une fonction « Clip moléculaire » sur le graphite HOPG	40
1.3. Les systèmes hôtes-invités	45
1.3.1. Le piégeage de molécules tridimensionnelles dans un réseau nanoporeux	46
1.3.2. Les systèmes hôte-invités obtenus <i>via</i> la fonction « Clip moléculaire »	49
1.4. Les auto-assemblages qui s'étendent vers la troisième dimension	50
1.4.1. Les auto-assemblages multicouches	51
1.4.2. L'élévation d'un groupement chimique de la surface <i>via</i> une plate-forme	53
1.5. Conclusion sur les auto-assemblages supramoléculaires sur surface	57
2. Auto-assemblages bidimensionnels de nanoparticules inorganiques.....	58
2.1. Généralités sur les nanoparticules	58
2.2. Auto-assemblages de nanoparticules déposées sur un substrat	60
2.3. Auto-assemblages de nanoparticules dirigés par un réseau organique	61
2.4. Conclusion sur les auto-assemblages de nanoparticules	67
3. La microscopie à effet tunnel : STM.....	68
3.1. Analyses STM à l'interface liquide/solide.....	69
3.1.1. Description générale du dispositif	69
3.1.2. Conditions expérimentales importantes à contrôler.....	71
3.2. Les autres microscopies permettant l'imagerie des nanoparticules.....	75
Conclusion	76
Objectifs de thèse	77

CHAPITRE 2 RESEAUX AUTO-ASSEMBLES BIDIMENSIONNELS.....	81
1. Réseaux anisotropes à paramètres de maille variables	83
1.1. Modification des fonctions « clip moléculaire »	83
1.2. Synthèse	87
1.3. Caractérisations	88
1.3.1. Spectres d'absorption UV-visible des molécules bifonctionnelles	88
1.3.2. Spectroscopie de fluorescence des molécules bifonctionnelles	91
1.4. Formation de réseaux nanoporeux de paramètres de maille variables.....	93
1.4.1. Observations STM de la molécule bifonctionnelle 2C ₁₂	93
1.4.2. Observations STM de la molécule bifonctionnelle 2C ₁₄	95
1.4.3. Conclusion	96
2. Ajout des nanoparticules dans les réseaux nanoporeux	97
2.1. Synthèse des nanoparticules.....	98
2.2. Insertion des nanoparticules au sein des réseaux auto-assemblés organiques.....	99
2.2.1. Cas des réseaux isotropes de TSB-3,5.....	101
2.2.1. Cas des réseaux anisotropes de molécules bifonctionnelles.....	105
2.3. Conclusion	107
3. Réseaux anisotropes fonctionnalisés	108
3.1. Choix du ligand	108
3.2. Synthèse	110
3.3. Caractérisations	114
3.3.1. Spectres d'absorption UV-visible de la molécule fonctionnalisée par des ligands 2C _A	114
3.3.2. Spectroscopie de fluorescence des molécules fonctionnalisées par des ligands	115
3.4. Formation de réseaux de molécules fonctionnalisées par des ligands	116
3.4.1. Observations STM de la molécule à ligands esters 2C _E	116
3.4.2. Observations STM de la molécule à ligands acides 2C _A	118
3.4.3. Modélisation des réseaux de molécules fonctionnalisées par des ligands	121
3.4.4. Discussion	124
3.4.5. Détermination de la position des ligands par mesure de l'angle de goutte.....	125
3.5 Ajout de nanoparticules dans les réseaux de molécules fonctionnalisées par des ligands	126
3.5.1. Etude préliminaire avec des SAMs	126
3.5.2. Echange de ligands entre les molécules fonctionnalisées par des ligands et les nanoparticules ...	128
4. Conclusion.....	130

CHAPITRE 3 RESEAUX AUTO-ASSEMBLES DE TECTONS JANUS.....	131
1. Synthèse d'un tecton Janus fonctionnalisé par un ligand.....	133
2. Voie de synthèse A	136
2.1. Essais d'estérification sur un composé modèle.....	137
2.1.1. Choix du composé modèle	137
2.1.2. Choix du ligand	137
2.2. Synthèse du précurseur de tecton Janus	140
2.2.1. Synthèse du pilier dithia[3.3]métaparacyclophane portant une fonction ester	141
2.2.2. Synthèse du précurseur de tecton Janus portant une fonction acide carboxylique	144
2.3. Synthèse du tecton Janus par estérification	145
2.4. Conclusion	146
3. Voie de synthèse B	146
3.1. Le couplage de Suzuki-Miyaura	147
3.2. Essais de couplage de Suzuki sur des composés modèles.....	149
3.3. Synthèse du précurseur de tecton Janus bromé	150
3.3.1. Synthèse du pilier dithia[3.3]métaparacyclophane bromé	150
3.3.2. Synthèse du précurseur de tecton Janus bromé	152
3.4. Synthèse du tecton Janus par couplage de Suzuki-Miyaura	152
3.5. Conclusion	155
4. Caractérisations.....	155
4.1. Analyse RMN ¹ H de la dégradation du tecton Janus TJ1	155
4.2. Etudes photophysiques en solution du tecton Janus TJ3	158
4.2.1. Spectres d'absorption UV-visible.....	158
4.2.2. Spectroscopie de fluorescence	159
5. Formation de réseaux auto-assemblés de tectons Janus	160
5.1. Observations STM du tecton Janus portant un ligand alkylester TJ2	160
5.2. Observations STM du tecton Janus portant un ligand alkylacide TJ3	161
5.3. Conclusion	164
6. Conclusion.....	165
CHAPITRE 4 RESEAUX AUTO-ASSEMBLES SUR SUBSTRAT D'OR.....	167
1. Conception de nouveaux tectons aptes à s'auto-assembler sur substrat d'or.....	169
1.1. Intérêt du substrat d'or	169
1.2. Nouvelles briques moléculaires	169
1.3. Prédiction des auto-assemblages sur Au(111)	173

2. Synthèse	176
2.1. Rappel de la structure des deux nouveaux tectons Janus.....	176
2.2. Synthèse du tecton présentant une base acide téréphtalique DA1.....	177
2.3. Synthèse du tecton présentant une base diacide terphényle DA2	178
2.4. Caractérisations	183
3. Perspectives en cours	185
4. Conclusion.....	188
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	 189
 ANNEXES	 194
1. STM	195
1.1. Principe de l'effet tunnel	195
1.2. Interprétation du courant tunnel	196
1.3. Principe de fonctionnement d'un appareil STM	198
2. Experimental part.....	202
2.1. Solvents	202
2.2. Silica gel column chromatography	202
2.3. Nuclear magnetic resonance	202
2.4. Photophysics	202
2.5. STM.....	202
3. Synthesis	204
3.1. General Procedures	204
3.1.1. Williamson etherification	204
3.1.2. Wittig-Horner reaction	204
3.1.3. Cyclization reaction	204
3.1.4. Suzuki-Miyaura coupling.....	205
3.2. Clip molecule synthesis	206
3.3. Bifunctional molecules synthesis	212
3.4. Bifunctional molecules with ligands synthesis	215
3.5. Janus tectons synthesis	220
3.6. Diacid molecules synthesis	232
 BIBLIOGRAPHIE	 239

Les composés sont désignés par un chiffre arabe écrit en caractère gras. Les références bibliographiques, désignées par un chiffre arabe placé en exposant, sont regroupées à la fin de ce manuscrit.

Les conditions opératoires et les données analytiques des composés synthétisés, décrites en annexe, sont rédigées en anglais.

Les abréviations et notations particulières utilisées dans ce manuscrit sont explicitées ci-dessous :

1D	Une dimension
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
Å	Angströms
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Microscopie à Force Atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
Anal.	Analyse élémentaire
aq	Aqueux
C₆₀	Fullerène
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DBA	Déhydrobenzo[12]annulène
DDT	Dodécane-thiol
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DIBAL-H	Diisobutylaluminium Hydride
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Et₂O	Ether diéthylique
EtOAc	Acétate d'éthyle
EtOH	Ethanol
eq	Equivalent
FFT	Transformée de Fourier Rapide
HBC	Hexabenzocoronène
HOPG	Highly Oriented (ou Ordered) Pyrolytic Graphite

HRMS	Spectrométrie de Masse à Haute Résolution
Hz	Hertz
IPCM	Institut Parisien de Chimie Moléculaire
IR	Infrarouge
JMOD	J-Modulated spin-echo
LEPO	Laboratoire d'Electronique et nanoPhotonique Organique
Me	Méthyle
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MeOH	Méthanol
MET	Microscope Electronique à Transmission
MS	Spectrométrie de Masse
MUA	11-Mercapto-1-undecanol
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
PCC	Chlorochromate de Pyridinium
PE	Ether de Pétrole
ppm	Partie par million
R_f	Rapport frontal
RMN (NMR)	Résonance Magnétique Nucléaire
SAMs	Self-Assembled Monolayers
STM	Microscopie à Effet Tunnel
t.a.	Température ambiante
tBuOK	<i>tert</i> -Butylate de potassium
TDA	Acide 4,1',4',1''-terphenyl-1,4''-dicarboxylique
THF	Tétrahydrofurane
TMA	Acide trimésique
TPA	Acide téréphtalique
TPLL	Transfert de Phase Liquide-Liquide
TPTC	Acide terphényl-3,5,3',5'-tétracarboxylique
TSB-3,5	1,3,5-Tris[(E)-2-(3,5-didécyloxyphényl)-éthényl]benzène
UHV	Ultra-High Vacuum
UV	Ultraviolet

Introduction générale

Depuis ces trente dernières années, l'étude d'objets nanométriques déposés sur des surfaces suscite un intérêt croissant pour la communauté scientifique. En effet, ces objets (tels que des atomes, des molécules ou des nanoparticules) modifient les propriétés de la surface, créant ainsi un matériau original. De plus, le développement de techniques adaptées à l'étude et la manipulation de systèmes à l'échelle nanométrique apporte une amélioration de la compréhension des phénomènes ayant lieu à cette échelle.

Afin de concevoir des composants pour les domaines de l'électronique organique ou de la nanophotonique par exemple, il est nécessaire d'obtenir des surfaces nano-structurées de manière contrôlée et reproductible. Pour cela deux types d'approches existent : l'approche descendante, dite « top-down » et l'approche ascendante, dite « bottom-up ». La première consiste à contrôler la structure des objets à l'échelle nanométrique à partir d'outils macroscopiques, notamment grâce aux techniques modernes de lithographie¹ (utilisant des faisceaux d'électrons ou des radiations à très faible longueur d'onde). Cependant la résolution de ces outils est limitée, et une précision nanométrique mène à des coûts de fabrication élevés. La seconde approche consiste à réaliser des objets structurés à partir de briques élémentaires, aussi appelées tectons, auto-assemblées sur surface, ce qui permet d'obtenir des objets nano-structurés². Ce processus d'auto-assemblage repose sur la chimie supramoléculaire qui est basée sur l'utilisation d'interactions non-covalentes permettant de lier avec une précision sub-nanométrique des molécules, pour former des matériaux aux propriétés chimiques et physiques préprogrammées.

La réalisation d'auto-assemblages supramoléculaires sur surface demeure néanmoins un défi, puisque cela nécessite d'une part la conception de tectons sur mesure, c'est-à-dire des molécules ayant la taille, la forme et les propriétés physiques et chimiques désirées, et d'autre part la compréhension des différentes interactions entre ces tectons, à l'origine de leur auto-assemblage.

En plus du contrôle du positionnement des molécules qui mène à des réseaux organiques complexes, le contrôle des propriétés de surface a également été adressé plus récemment³. A cet égard, les réseaux nanoporeux sont d'un intérêt particulier.

Grâce à leurs propriétés d'hôte vis-à-vis de molécules invitées, ils permettent de mettre en évidence des propriétés de sélection et de reconnaissance, conduisant à des surfaces fonctionnelles⁴. Cependant, si de nombreuses études se sont intéressées à l'insertion de molécules organiques dans des réseaux nanoporeux, il n'existe pas d'exemple sur l'insertion de nanoparticules inorganiques dans ces réseaux.

Pourtant, diriger l'auto-assemblage de nanoparticules sur une surface constitue un des enjeux des nanotechnologies, puisque cela permet de contrôler précisément les propriétés de la surface obtenue. Quelques études ont été effectuées sur des auto-assemblages de nanoparticules dirigés par des réseaux organiques, mais ces derniers ne sont pas nanoporeux. De plus, parmi ces études, aucune ne s'est intéressée à l'auto-assemblage de nanoparticules magnétiques, alors que ce type de système pourrait avoir des applications potentielles liées à l'enregistrement magnétique par exemple.

Ainsi, l'utilisation d'un réseau nanoporeux apte à capter des nanoparticules dans ses cavités pourrait permettre d'organiser des nanoparticules magnétiques de façon régulière et spatialement contrôlée. De plus, l'ingénierie des réseaux nanoporeux autorise un ajustement de la taille et du pas des cavités conduisant à une modulation des interactions interparticules et donc des propriétés électromagnétiques de la surface.

Des systèmes hôte-invités ont été développés par l'équipe du Professeur André-Jean Attias (Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), équipe Polymères), en collaboration avec le groupe du Docteur Fabrice Charra (CEA, Laboratoire d'Electronique et nanoPhotonique Organique (LEPO))⁵⁻⁷. Les réseaux nanoporeux sont constitués de molécules planes, bi- ou tri-fonctionnelles, auto-assemblées sur substrat de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) et peuvent capter des molécules organiques telle que de l'hexabenzocoronène (HBC) dans leurs cavités. Plus récemment, des auto-assemblages complexes combinant des approches dans le plan et hors plan ont été réalisés. Cette nouvelle approche repose sur la construction de tectons moléculaires fonctionnels 3D Janus, c'est-à-dire possédant deux faces (A et B) reliées par un pont rigide. La face A est conçue pour guider l'auto-assemblage 2D en un réseau nanoporeux sur un substrat de graphite HOPG et la face B est l'entité fonctionnelle placée hors du plan. L'objectif de cette thèse est de tirer profit de ces systèmes pour tenter de piéger

des nanoparticules magnétiques dans les cavités de ces réseaux nanoporeux formé par auto-assemblage supramoléculaire sur surface.

Le chapitre 1 sera consacré à une étude bibliographique débutant par des généralités sur les auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces, notamment sur les interactions mises en jeu dans ces auto-assemblages, ainsi que sur les paramètres permettant d'influencer la morphologie des réseaux organiques obtenus. Ensuite l'état de l'art relatif à l'auto-assemblage de nanoparticules dirigé par un réseau organique sera décrit. Enfin la principale technique de caractérisation de ces surfaces va être présentée, il s'agit de la microscopie à effet tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy).

Le chapitre 2 portera, quant à lui, sur la conception et la réalisation de réseaux nanoporeux formés par l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles, sur la base de travaux antérieurs au sein du laboratoire. Dans un premier temps le travail visera à moduler la distance entre les cavités du réseau *via* l'ingénierie des molécules bifonctionnelles, puis l'ajout de nanoparticules aux réseaux obtenus sera étudié. Dans un second temps les molécules bifonctionnelles seront fonctionnalisées par des ligands pouvant interagir avec le cœur métallique des nanoparticules, afin de les stabiliser dans les cavités du nouveau réseau nanoporeux obtenu.

Il a ensuite été envisagé de stabiliser les nanoparticules dans un réseau nanoporeux pseudo-3D : cette stratégie constitue l'essentiel du chapitre 3. L'idée est de surélever par rapport à la surface les ligands du réseau nanoporeux précédent. Cela devrait permettre d'éviter que ces ligands influencent l'auto-assemblage des molécules d'une part et d'interagir plus facilement avec les nanoparticules d'autre part. Pour cela, la stratégie du tecton Janus développée au sein du laboratoire va être utilisée.

Enfin, le chapitre 4 s'attachera à généraliser le concept de tecton Janus à d'autres substrats, tel que l'or Au(111). Cela conduit à modifier structurellement les tectons Janus et donc à développer une ingénierie moléculaire différente.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Les auto-assemblages supramoléculaires sont l'obtention de structures organisées à partir de molécules qui se lient spontanément par reconnaissance moléculaire sous l'effet d'interactions physiques et/ou chimiques, en formant des liaisons non-covalentes entre elles. Ces auto-assemblages sont à l'origine de nombreux phénomènes aussi bien en sciences des matériaux qu'en biologie. En effet, les édifices moléculaires présentant une structure ordonnée permettent le transfert d'informations. La nature, par exemple, crée des systèmes incroyablement complexes et efficaces, comme la double hélice d'ADN, qui s'auto-assemble grâce à la formation de liaisons non-covalentes entre ses nucléobases. Un autre exemple connu d'auto-assemblage sont les cristaux liquides, constitués de molécules organisées de façon ordonnée les unes par rapport aux autres grâce à des interactions intermoléculaires. La compréhension de ces interactions intermoléculaires à l'origine des auto-assemblages et leur contrôle suscitent un intérêt constant comme le montre le développement de la chimie supramoléculaire, domaine qui s'est progressivement développé depuis la seconde moitié du vingtième siècle, grâce notamment aux travaux de J.-M. Lehn⁸, D. Cram⁹ et C. Pedersen¹⁰.

Les auto-assemblages supramoléculaires permettent également de structurer des surfaces avec une précision nanométrique, ce qui permet des applications dans le domaine des nanotechnologies, notamment pour la réalisation de composants optoélectroniques^{11,12}.

Ce chapitre sera donc tout d'abord consacré à une étude bibliographique sur la conception de réseaux organiques formés par auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces. Les différentes interactions entrant en jeu seront décrites, ainsi que les paramètres pouvant influencer la morphologie des réseaux obtenus. Puis seront présentés plus en détails les réseaux nanoporeux, les systèmes hôte-invités, ainsi que les systèmes pseudo-3D et notamment certains résultats obtenus au laboratoire dans ces domaines. Ensuite l'état de l'art relatif à l'auto-assemblage de nanoparticules sur surfaces sera rappelé, ainsi que les stratégies développées pour diriger ces assemblages *via* des réseaux organiques auto-assemblés sur surfaces. Enfin, en dernière partie de ce chapitre, la principale technique de caractérisation de ces surfaces sera présentée, il s'agit de la microscopie à effet tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy), celle-ci permettant d'imager des surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution atomique¹³.

1. Auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces

Afin d'obtenir des auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces, des molécules sont déposées sur un substrat atomiquement plan ; ainsi elles peuvent s'y adsorber et former des réseaux organisés. Ces auto-assemblages sont basés sur des phénomènes de croissance hors équilibre et sont donc dirigés par les effets de différents processus gouvernés par la compétition entre les effets cinétiques et thermodynamiques¹⁴. Ainsi ils peuvent répondre de façon structurale, électronique, optique ou mécanique à des stimuli externes tels que la température, la lumière ou la présence de complexes ioniques¹⁵.

Il est donc important de comprendre les différentes interactions menant à l'obtention d'auto-assemblages supramoléculaires sur surface, telles que les interactions entre les molécules et la surface, ainsi que les interactions intermoléculaires, mais aussi l'influence de l'environnement sur la morphologie des auto-assemblages obtenus.

1.1. Interactions mises en jeu dans les auto-assemblages supramoléculaires sur surface à l'interface liquide/solide

Les auto-assemblages supramoléculaires sur surface peuvent être caractérisés par microscopie à effet tunnel (STM) soit après évaporation sous vide (UHV, Ultra-High Vacuum), soit à l'interface liquide/solide. Les caractérisations à l'interface liquide/solide sont non seulement plus simples et plus rapides à mettre à l'œuvre (pas d'étape d'évaporation sous vide pouvant durer parfois plusieurs jours), mais également mieux adaptées à l'étude de molécules fragiles et de haute masse molaire. C'est pourquoi les auto-assemblages réalisés au cours de cette thèse seront étudiés à l'interface liquide/solide, le mode opératoire et les conditions expérimentales utilisées étant décrits plus en détails en dernière partie de ce chapitre. De même, les auto-assemblages supramoléculaires sur surface décrits dans cette étude bibliographique sont principalement obtenus et caractérisés à l'interface liquide/solide.

Dans ces conditions, la structure et la stabilité d'un auto-assemblage sont régies par un ensemble d'interactions intervenant simultanément ou consécutivement. Les molécules sont dispersées dans un solvant approprié (E_{solv} , énergie de solvation), puis elles diffusent vers le substrat et s'adsorbent (E_{ads} , énergie d'adsorption). Elles peuvent prendre une position différente *via* E_m (énergie de migration) due à des sites spécifiques du substrat, ou se déplacer par translation ou rotation. Elles diffusent (E_{diff} , énergie de diffusion) pour s'assembler entre elles *via* des interactions intermoléculaires E_{ass} (énergie d'association). Ces interactions sont illustrées sur la Figure 1. 1. Le Tableau 1. 1 résume également de manière non-exhaustive la nature, les distances et les énergies liées à ces différentes interactions.

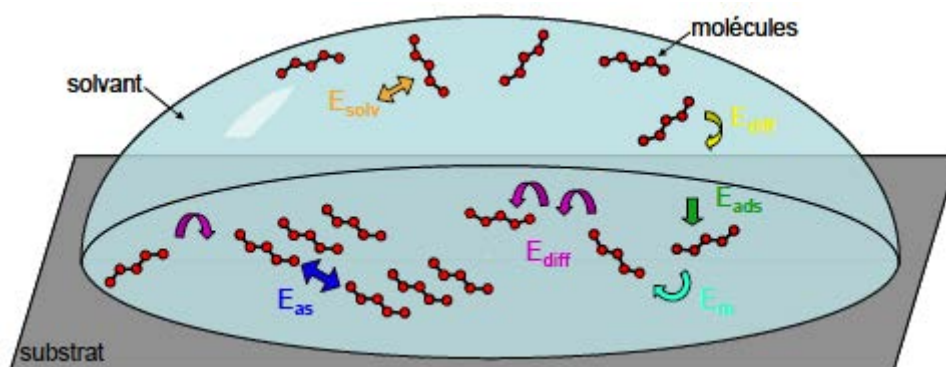


Figure 1. 1 – Schéma des processus mis en jeu lors d'un auto-assemblage. D'après ¹⁶.

Interactions	Gamme d'énergie	Distance	Caractère
Solvation	$E_{\text{solv}} \sim E_{\text{dissociation}}$	-	
Adsorption	$E_{\text{ads}} \sim 0.5 - 10 \text{ eV}$	$\sim 1.5 - 3 \text{ \AA}$	Directionnel, selectif à des sites spécifiques
Déplacement lié à la reconstruction du substrat	$E_m \sim 0.001 \text{ eV} - 0.1 \text{ eV}$	$\sim \text{nm}$	oscillatoire
Diffusion sur la surface	$E_{\text{diff}} \sim 0.05 - 3 \text{ eV}$	$\sim 2.5 - 4 \text{ \AA}$	1D / 2D
Electrostatique, ionique	$E_{\text{ass}} \sim 0.05 - 2.5 \text{ eV}$	Longue portée	Non selectif
Liaisons H	$E_{\text{ass}} \sim 0.05 - 0.7 \text{ eV}$	$\sim 1.5 - 3.5 \text{ \AA}$	Selectif, directionnel
Interactions metal-ligand	$E_{\text{ass}} \sim 0.5 - 2 \text{ eV}$	$\sim 1.5 - 2.5 \text{ \AA}$	Selectif, directionnel
Interactions π - π	$E_{\text{ass}} \sim 0.02 - 1 \text{ eV}$	$\sim \text{qq \AA}$	Selectif
Van der Waals	$E_{\text{ass}} \sim 0.02 - 0.1 \text{ eV}$	$< 1 \text{ nm}$	Non selectif

Tableau 1. 1 – Liste non exhaustive des interactions et processus impliqués dans l'établissement d'un auto-assemblage ainsi que les énergies et distances associées. D'après ¹⁶.

1.1.1. Interactions molécules-solvant

D'après la Figure 1. 1 et le Tableau 1. 1, en premier lieu interviennent les interactions molécules-solvant (E_{solv}). Elles interviennent dans la dissociation des molécules qui sont le plus souvent sous forme de solide cristallisé à l'état ambiant. Bien qu'il puisse y avoir une affinité des molécules dans le liquide (qui s'associent par dimères ou oligomères), celles-ci sont dispersées de part leur faible concentration : les interactions intermoléculaires dans le liquide peuvent alors être considérées comme négligeables.

D'une part, le solvant agit comme vecteur de transfert des molécules en favorisant le déplacement des molécules rigides. D'autre part, selon sa nature, le solvant crée des interactions avec les molécules et/ou le substrat, modifiant ainsi la diffusion et donc la cinétique d'adsorption des molécules. L'adsorption du solvant peut aussi coïncider avec celle des molécules et donner lieu à de la co-adsorption¹⁷. Il peut également induire du polymorphisme¹⁸.

Par exemple l'influence du solvant sur des auto-assemblages de 4,7-Dibromo-5,6-bis(octyloxy)benzo[c][1,2,5] Thiadiazole (DBT) a été étudiée¹⁹. Des réseaux différents ont été obtenus selon que le solvant utilisé soit le phényloctane, l'acide octanoïque ou l'octanol (Figure 1. 2).

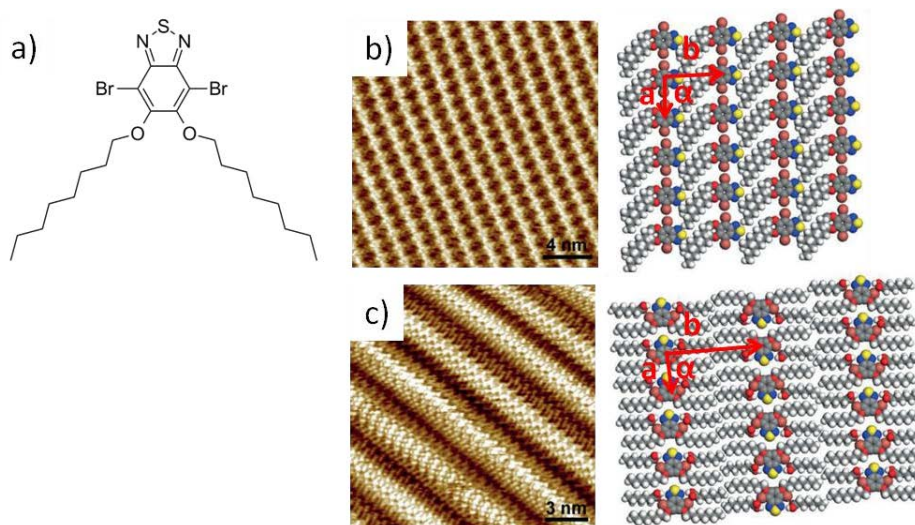


Figure 1. 2 – a) Structure chimique du DBT ; b) Image STM et modèle associé du réseau obtenu à l'interface phényloctane/HOPG ($V = 730$ mV, $I = 520$ pA), $a = 1,20$ nm, $b = 1,70$ nm, $\alpha = 88^\circ$; c) Image STM et modèle associé du réseau obtenu à l'interface acide octanoïque/HOPG ($V = 820$ mV, $I = 570$ pA), $a = 0,69$ nm, $b = 2,50$ nm, $\alpha = 89^\circ$. D'après ¹⁹.

Pour expliquer ce résultat les auteurs ont démontré que lors du dépôt dans le phényloctane des interactions ont lieu entre les atomes de brome, ce qui mène à la formation d'une structure linéaire (Figure 1. 2 b)). Tandis que lors du dépôt dans l'acide octanoïque ou l'octanol le solvant est coadsorbé sur la surface à cause de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de solvant et le DBT, ce qui conduit à une structure lamellaire (Figure 1. 2 c)). Ces différents types d'interactions entre molécules vont être décrits plus loin.

De plus, les motifs des auto-assemblages sont également dépendants de la concentration en solution de la molécule auto-assemblée. Ainsi l'auto-assemblage de 1,3,5-tris(pyridine-4-ylethynyl)benzène sur HOPG a mené à deux réseaux différents selon la concentration de cette molécule dans le phényloctane²⁰, l'un dense (pour des concentrations de $20 \cdot 10^{-6} \text{M}$ à $200 \cdot 10^{-6} \text{M}$) (Figure 1. 3 b)) et l'autre nanoporeux (pour des concentrations de $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ à $20 \cdot 10^{-6} \text{M}$) (Figure 1. 3 c)).

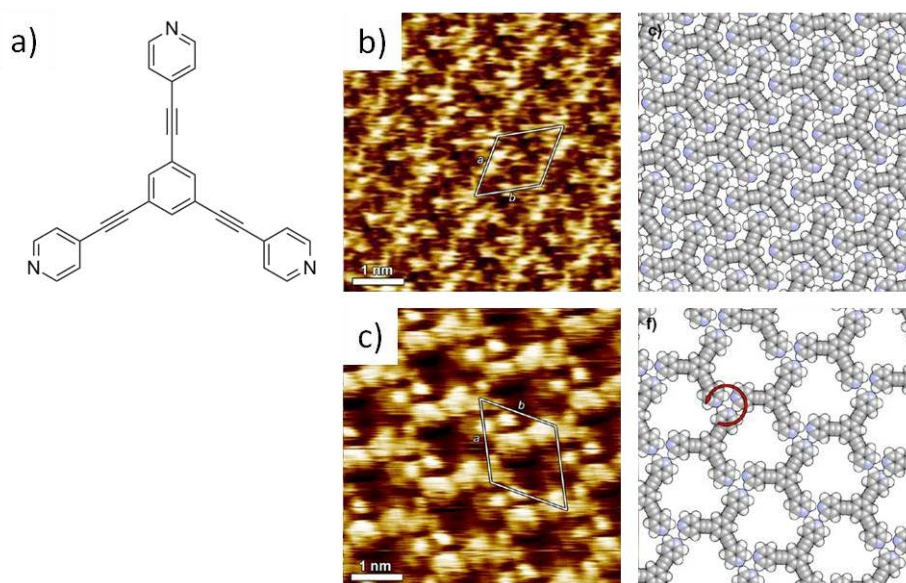


Figure 1. 3 – a) Structure chimique du 1,3,5-tris(pyridine-4-ylethynyl)benzène ; b) Image STM et modèle associé au réseau dense ($V = 300 \text{ mV}$, $I = 15 \text{ pA}$), $a = b = 1,33 \text{ nm}$, $\alpha = 60^\circ$; c) Image STM et modèle associé au réseau nanoporeux ($V = 350 \text{ mV}$, $I = 15 \text{ pA}$), $a = b = 1,62 \text{ nm}$, $\alpha = 63^\circ$. D'après ²⁰.

Pour les dépôts à concentration élevée, l'auto-assemblage de ces molécules est dirigé par des liaisons hydrogène entre les C-H de la fonction benzénique centrale et les azotes des fonctions pyridines, ce qui leur permet de recouvrir davantage de surface. Au contraire, à faible concentration, l'auto-assemblage de ces molécules est dirigé par des liaisons hydrogène entre les C-H des fonctions pyridines et les azotes des fonctions pyridines, ce qui mène à la formation d'un réseau nanoporeux.

1.1.2. Interactions molécules-substrat

Une fois dissociées, les molécules diffusent de la goutte de solvant vers le substrat (E_{diff}), avec lequel il doit se créer des interactions suffisamment favorables pour qu'elles s'adsorbent (E_{ads}). Deux types d'interactions peuvent alors se produire entre la molécule et la surface du substrat : la chimisorption ou la physisorption. Dans les deux cas, l'adsorption des molécules peut être influencée par la nature du substrat^{21,22}.

La chimisorption résulte de la formation d'une liaison covalente entre la molécule et le substrat. Une monocouche de molécules auto-assemblées est formée sur la surface du substrat comme illustré sur la Figure 1. 4. Les auto-assemblages formés grâce à ce type d'interaction sont appelés Self-Assembled Monolayers (SAMs). Un exemple courant de SAMs sont les réseaux formés par la liaison covalente entre la fonction thiol d'une molécule et une surface d'or Au(111)²³. Ces auto-assemblages sont très stables mais pas toujours ordonnés²⁴.

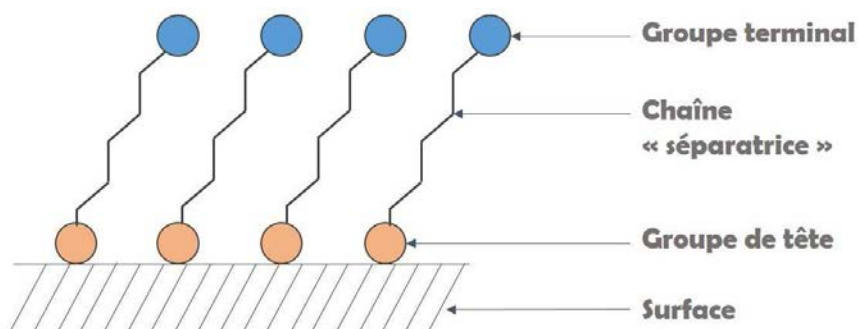


Figure 1. 4 – Représentation générique d'un SAMs. D'après ²⁵.

La physisorption résulte d'une interaction faible entre la molécule et le substrat, ce sont des interactions de van der Waals qui sont mises en jeu, il n'y a pas formation de liaisons covalentes entre les molécules adsorbées et le substrat. Comme pour les SAMs, les molécules s'assemblent habituellement en monocouche (Figure 1. 5).

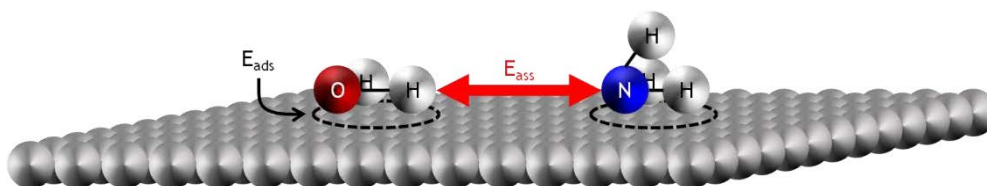


Figure 1. 5 – Représentation de molécules physisorbées sur une surface. D'après ²⁶.

Les molécules physisorbées (énergie associée E_{ads}) le sont généralement dans une configuration définie et sur un site précis de la surface, les molécules pouvant parcourir la surface atomiquement plane de manière à trouver le site énergétiquement le plus favorable. L'énergie E_{ads} doit être suffisamment élevée pour que les molécules restent au contact de la surface. Les énergies qui interviennent alors sont celles d'interactions entre les molécules adsorbées (E_{ass}), a priori différentes des interactions entre molécules non-adsorbées. Si l'équilibre est atteint, il en résulte un auto-assemblage stable.

L'avantage des auto-assemblages sur surfaces obtenus par physisorption est l'obtention plus aisée de réseaux ordonnés sur des distances pouvant aller jusqu'à plusieurs μm . C'est donc uniquement cette deuxième approche qui va être étudiée dans cette thèse.

En général une molécule donnée a besoin d'un substrat particulier afin de pouvoir former un auto-assemblage stable et régulier sur sa surface. En effet, les interactions molécule-substrat étant très spécifiques, le motif d'auto-assemblage d'une molécule obtenu sur un substrat donné est rarement transposable sur un autre substrat.

Les principaux matériaux utilisés comme substrat sont le graphite²⁷, aussi appelé Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) et l'or Au(111)²⁸. On trouve également des exemples d'assemblages sur d'autres matériaux²⁹ tels que l'argent Ag(111)³⁰ et Ag(110)³¹, le disulfide de molybdenum MoS₂³², le dioxyde de titane TiO₂³³, le cuivre (Cu(001)³⁴, Cu(111)³⁵ et Cu(110)³⁶), mais aussi le silicium Si(111)³⁷, la silice SiO₂ et le nitrure de bore h-BN³⁸, ainsi que le graphène³⁹.

Pour contrôler les auto-assemblages il faut donc maîtriser les interactions molécules-solvant, molécules-substrat, mais également les interactions entre les molécules.

1.1.3. Interactions intermoléculaires

La formation d'auto-assemblages supramoléculaires sur surface est régie par les différents types d'interactions faibles entre les molécules adsorbées. Les interactions les plus fréquemment rencontrées dans la conception d'auto-assemblages sur surfaces sont les liaisons hydrogène, la coordination métal-ligand et les interactions de van der Waals⁴⁰. Ces trois types d'interactions vont être décrits dans les paragraphes suivants. Les autres interactions faibles pouvant mener à l'obtention d'auto-assemblages sont les interactions ioniques⁴¹ et de type dipôles-dipôles⁴².

Conception de tectons

Tout d'abord, du point de vue de l'ingénierie moléculaire, la démarche habituelle pour concevoir des tectons consiste à utiliser des molécules planes π -conjuguées contenant des groupements périphériques vecteurs de liaisons non-covalentes. En effet, ces molécules présentent l'avantage de s'adsorber sur un substrat plan et de pouvoir aisément s'approcher les unes des autres de manière à entrer en interaction *via* ces liaisons non-covalentes.

Auto-assemblages dirigés par les liaisons hydrogène

Une liaison hydrogène s'établit entre un donneur D (hétéroatome lié à un atome d'hydrogène, tel que le carbone, l'oxygène, l'azote, le fluor, le phosphore, le soufre ou le chlore) et un accepteur A (azote, oxygène ou fluor)⁴³. Leur énergie dépend du moment dipolaire de la liaison D-H et de la paire libre d'électrons de l'atome A⁴⁴. Ainsi il existe deux types de liaisons hydrogène^{45,46} :

- Fortes : comme les liaisons N-H...A ou O-H...A, avec une énergie comprise entre 2 et 20 kcal.mol⁻¹ (leurs longueurs étant de 2,2 à 2,8 Å).
- Faibles : de type C-H...A, avec une énergie comprise entre 0 et 2 kcal.mol⁻¹ (leurs longueurs étant de 1,6 à 2,0 Å).

Ces liaisons sont idéales pour construire des architectures supramoléculaires à cause de leur sélectivité, leur directionnalité et la large gamme de vecteurs disponibles

(acides carboxyliques, esters, amines, alcools, thiols, bases azotées de l'ADN et de l'ARN, composés fluorés...).

Le dépôt sur HOPG d'acide terphényl-3,5,3',5'-tétracarboxylique (TPTC) en solution dans l'acide nonanoïque permet par exemple l'obtention d'un réseau hexagonal nanoporeux⁴⁷ (Figure 1. 6). Les molécules de TPTC sont liées entre elles par des liaisons hydrogène *via* leurs fonctions acides carboxyliques. Chaque cavité est de forme hexagonale, mesure 1 nm de diamètre et peut être formée par trois, quatre, cinq ou six molécules (Figure 1. 6 c)). Malgré un arrangement local non périodique des molécules, les cavités sont ordonnées de façon régulière (Figure 1. 6 b)).

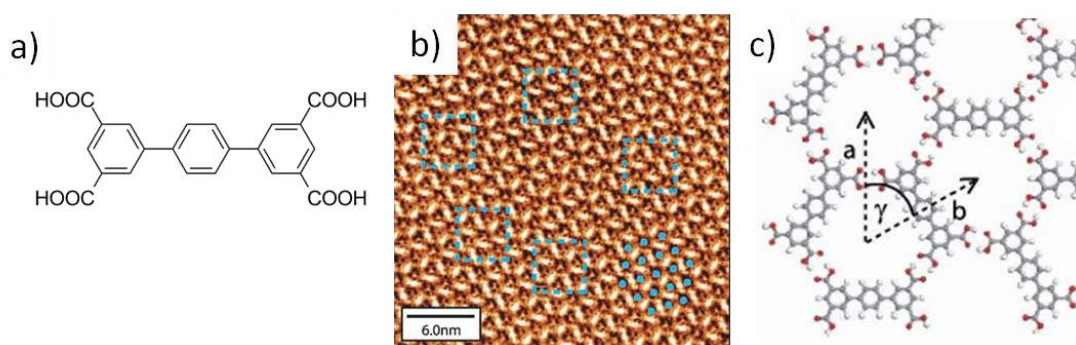


Figure 1. 6 – Structure chimique du TPTC ; b) Image STM du réseau obtenu ($V = 1200 \text{ mV}$, $I = 15 \text{ pA}$), les points bleus correspondent aux cavités du réseau, les encadrements bleus correspondent aux différents arrangements des molécules autour d'une cavité ; c) Modèle associé au réseau, $a = b = 1,66 \text{ nm}$, $\gamma = 60^\circ$. D'après ⁴⁷.

Auto-assemblages dirigés par les interactions métal-ligand

La coordination de ligands organiques avec des atomes métalliques permet également de former des architectures supramoléculaires. Une liaison de coordination est l'échange d'électrons entre une molécule organique, aussi appelée ligand, présentant une fonction base de Lewis (donneur d'électrons libres) et un cation métallique qui agit comme un acide de Lewis (accepteur d'électrons) : leur énergie est comprise généralement entre 10 et 40 kcal.mol⁻¹. Comme les liaisons hydrogène, les interactions métal-ligand sont directionnelles et sélectives.

L'intérêt des auto-assemblages par complexes de coordination est lié à la fois à leur robustesse et à leurs propriétés électroniques, optiques ou magnétiques grâce à l'ajout d'un métal au réseau^{48,49}.

Par exemple, l'auto-assemblage d'un dérivé de porphyrine portant deux fonctions pyridyles co-adsorbé avec du chlorure de cobalt CoCl_2 , déposés dans le phényloctane sur HOPG, mène à un réseau nanoporeux, formé par des liens de coordination Co-pyridyl⁴⁹ (Figure 1. 7). Le réseau formé est aussi appelé metal-organic frameworks (MOFs). Les MOFs sont habituellement observés à l'état solide, or ici le réseau est formé à l'interface liquide/solide.

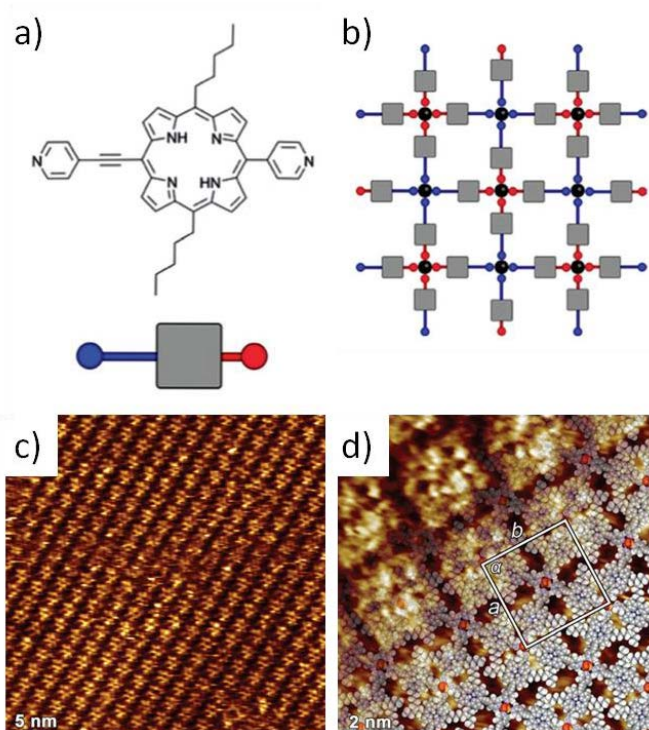


Figure 1. 7 – a) Structure chimique du dérivé de porphyrine ; b) Modèle d'auto-assemblage du dérivé de porphyrine avec CoCl_2 ; c) Image STM sur longue distance du réseau obtenu ($V = 650 \text{ mV}$, $I = 25 \text{ pA}$) ; d) Image STM du réseau obtenu avec le modèle d'auto-assemblage superposé ($V = 650 \text{ mV}$, $I = 25 \text{ pA}$), $a = b = 3,10 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$. D'après ⁴⁹.

Auto-assemblages dirigés par les interactions de van der Waals

Un autre type de liaison faible est couramment utilisé dans les auto-assemblages, il s'agit des interactions de van der Waals. Ces interactions vont être décrites plus en détails car ce sont celles qui sont à l'origine des auto-assemblages développés au sein du laboratoire et étudiés dans cette thèse.

Les interactions de van der Waals sont des liaisons faibles résultant des interactions entre les dipôles électriques permanents ou induits des molécules. Leur énergie est modélisée par le potentiel de Lennard-Jones (Equation (1) et Figure 1. 8) :

$$V(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right) \quad \text{Equation (1)}$$

Avec ε constante pour un type d'atomes donné, σ constante représentant la distance à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales et r la distance entre les atomes considérés.

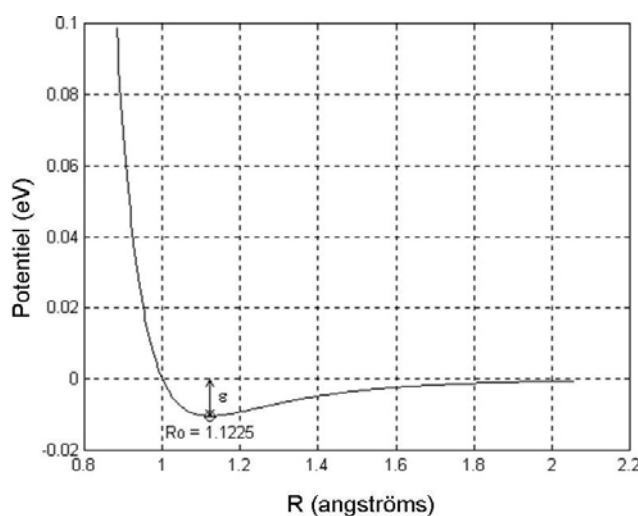


Figure 1. 8 – Potentiel d’interaction de Lennard-Jones.

Ce potentiel traduit l’attraction à longue distance, et la répulsion de type sphères dures à courte distance. Les énergies de ces interactions sont de l’ordre de 0,1 à 10 kcal.mol⁻¹ (pour rappel, les liaisons covalentes ont des énergies comprises entre 20 et 100 kcal/mol).

Il existe trois contributions aux interactions de van der Waals :

- Les forces de Keesom ou effets d’orientation, qui sont dues à l’interaction entre deux molécules polaires.
- Les forces de Debye, dues à l’interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit.
- Les forces de London ou de dispersion, qui sont dues à l’interaction entre dipôles instantanés.

Plus précisément, les forces de Keesom rendent compte des interactions entre deux dipôles permanents, donc entre deux molécules polaires. Les deux molécules séparées d'une faible distance tendent à s'aligner, à l'image de deux aimants proches l'un de l'autre. Cependant, ce comportement est difficilement observé à température ambiante à cause de l'agitation thermique. Dans le cas des auto-assemblages, cette force est bloquée à cause du mouvement restreint des molécules. Les forces de Debye résultent d'une interaction entre deux objets dont l'un est polaire et l'autre est apolaire. Le second objet voit son nuage électronique déformé à cause du champ électrique induit par la molécule polaire, il se forme alors un dipôle induit. Enfin les forces de London sont celles qui contribuent le plus aux interactions de van der Waals. Ces forces ont lieu lorsqu'il y a une interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit ou bien entre deux dipôles instantanés. Un dipôle instantané est issu de la répartition non homogène des électrons d'une molécule apolaire. A chaque instant, il y a un mouvement des électrons qui va induire un dipôle, mais le moment global de la molécule reste toujours nul. Il existe alors une force qui lie faiblement une molécule apolaire à une autre : c'est une force omniprésente qui permet notamment d'assurer une attraction de molécules apolaires. L'ensemble de ces forces joue ainsi un rôle déterminant dans les auto-assemblages supramoléculaires puisqu'elles permettent d'expliquer notamment l'interdigitation entre chaînes alkyles, mais aussi l'obtention des monocouches auto-assemblées (SAMs).

Un exemple typique d'auto-assemblage supramoléculaire sur surface dirigé par les forces de van der Waals est celui des alcanes linéaires, qui sont parmi les objets moléculaires les plus simples à être étudiés sur des surfaces⁵⁰⁻⁵². Ces alcanes s'auto-assemblent sous l'effet des forces de van der Waals, formant un réseau de chaînes rectilignes orientées dans la direction $\langle 100 \rangle$ du graphite⁵³ selon le modèle de Groszek⁵⁴. Cette interdigitation des chaînes peut être mise à profit pour auto-assembler des molécules plus complexes.

Par exemple, la Figure 1. 9 montre l'auto-assemblage de dérivés alkylés de déhydrobenzo[12]annulène (DBA) sur HOPG. Ces molécules présentent un cœur aromatique rigide, fonctionnalisé par six chaînes alkyles linéaires de huit carbones⁵⁵.

L'auto-assemblage de ces molécules est assuré par l'interdigitation des chaînes alkyles, ce qui mène à une forte cohésion entre les molécules de DBA, et ainsi à la formation d'un réseau nanoporeux dont l'arrangement est stable et régulier dans l'espace.

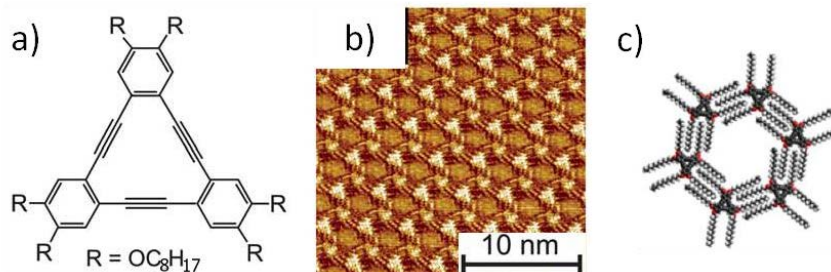


Figure 1. 9 - a) Structure chimique du dérivé de DBA ; b) Image STM du réseau obtenu ($V = -200$ mV, $I = 100$ pA) ; c) Modèle associé, cavités = 2,0 nm de diamètre. D'après ⁵⁵.

Cependant, les interactions de van der Waals n'étant pas directives, contrairement aux liaisons hydrogène et aux interactions métal-ligand, il n'est pas toujours évident de prévoir les arrangements obtenus.

En effet, de légères variations dans la géométrie d'une molécule peuvent mener à des variations des interactions de van der Waals, et ainsi à des auto-assemblages différents sur surface. Par exemple, l'auto-assemblage de dérivés de 2-hydroxy-7-alkoxy-9-fluorenone (HAF) à l'interface phényloctane/HOPG mène à des réseaux différents, selon la longueur des chaînes alkyles des molécules de HAF⁵⁶ (Figure 1. 10).

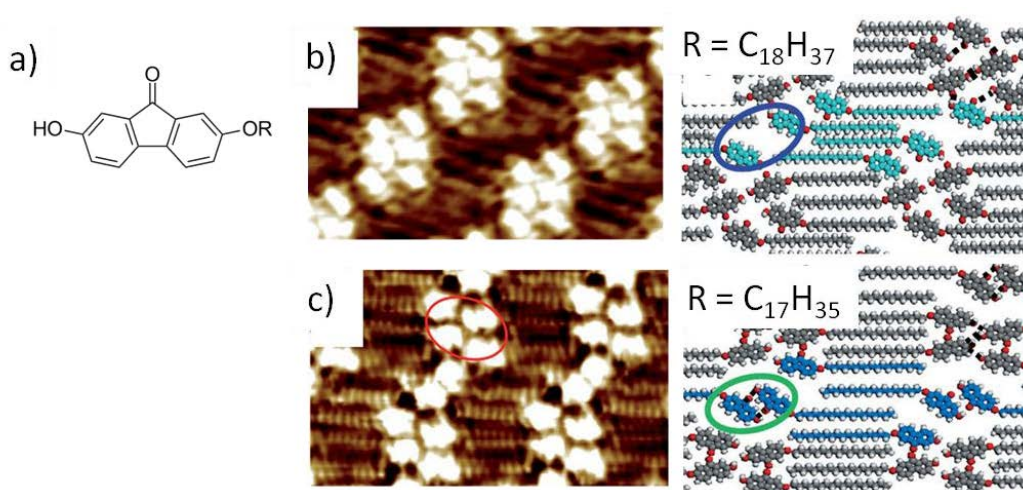


Figure 1. 10 - a) Structure chimique du dérivé de HAF ; b) Image STM et modèle associé au réseau formé par l'auto-assemblage de dérivé de HAF dont la chaîne alkyle fait dix-huit carbones ($V = 710$ mV, $I = 450$ pA) ; c) Image STM et modèle associé au réseau formé par l'auto-assemblage de dérivé de HAF dont la chaîne alkyle fait dix-sept carbones ($V = 630$ mV, $I = 570$ pA). D'après ⁵⁶.

En effet, selon la parité des chaînes alkyles des molécules de HAF, des motifs d'auto-assemblage différents sont obtenus. Dans le cas de dérivés à chaînes alkyles paires (Figure 1. 10 b)) les cœurs aromatiques sont positionnés de façon moins compacte les uns par rapport aux autres que dans le cas de dérivés à chaînes alkyles impaires (Figure 1. 10 c)). Dans le cas présent, cette différence d'organisation des molécules d'HAF sur la surface d'HOPG s'explique par l'optimisation des interactions molécules-substrat, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène entre les molécules adsorbées.

Pour résumer, ces exemples montrent qu'il existe différentes façons de structurer des surfaces métalliques ou semi-métalliques par des auto-assemblages moléculaires formés spontanément par des liaisons non-covalentes. Il est également possible de combiner ces approches dans la conception d'auto-assemblages, comme par exemple en employant des molécules pouvant interagir entre elles à la fois par liaisons hydrogène et par interactions de van der Waals^{57,58}.

Cependant, du fait de l'utilisation de telles interactions supramoléculaires, la stabilité thermique et la tenue mécanique des domaines moléculaires peuvent s'avérer faibles ce qui limite parfois les possibilités d'applications. Une solution pour renforcer la cohésion entre les molécules est alors d'utiliser les liaisons covalentes qui vont permettre de former un lien plus fort entre les molécules. Dans ce but, certains auteurs ont réalisé des réactions chimiques sur la surface⁵⁹.

Post-modification des auto-assemblages par formation de liaisons covalentes

Les auto-assemblages supramoléculaires permettent de créer sur des surfaces des structures très ordonnées avec peu de défauts du fait de la réversibilité des interactions. Les défauts occasionnels peuvent même s'auto-réparer grâce à l'équilibre entre formation et dissociation des liaisons jusqu'à obtenir la structure la plus stable thermodynamiquement. La création de liaisons covalentes, qui sont formées dans des conditions irréversibles, rend donc la formation de réseaux étendus plus difficile puisque les défauts ne peuvent pas s'auto-réparer. Or, l'intérêt de la formation des

liaisons covalentes est de pouvoir former de nouvelles structures moléculaires complexes sur surfaces⁶⁰.

En 2007, Grill *et al.* ont décrit le premier exemple de formation de liaisons covalentes entre des molécules organiques sur une surface métallique sous UHV⁶¹. Depuis ces résultats, plusieurs travaux rapportent la création in-situ de liaisons covalentes dans les réseaux auto-assemblés sur surface, ces réactions de polymérisation de surface pouvant être activées par différentes méthodes : avec un catalyseur, en fournissant de l'énergie thermique, par la lumière ou encore avec la pointe d'un STM.

Plusieurs exemples ont été décrits dans la littérature à partir de molécules présentant des groupements chimiques réactifs variés, comme la condensation de boronates⁶², la polymérisation de carbènes⁶³, des couplages d'Ullmann entre des dérivés bromés^{36,64,65} et plus récemment des amines et des aldéhydes pouvant former des imines par déshydratation comme illustré sur la Figure 1. 11⁶⁶.

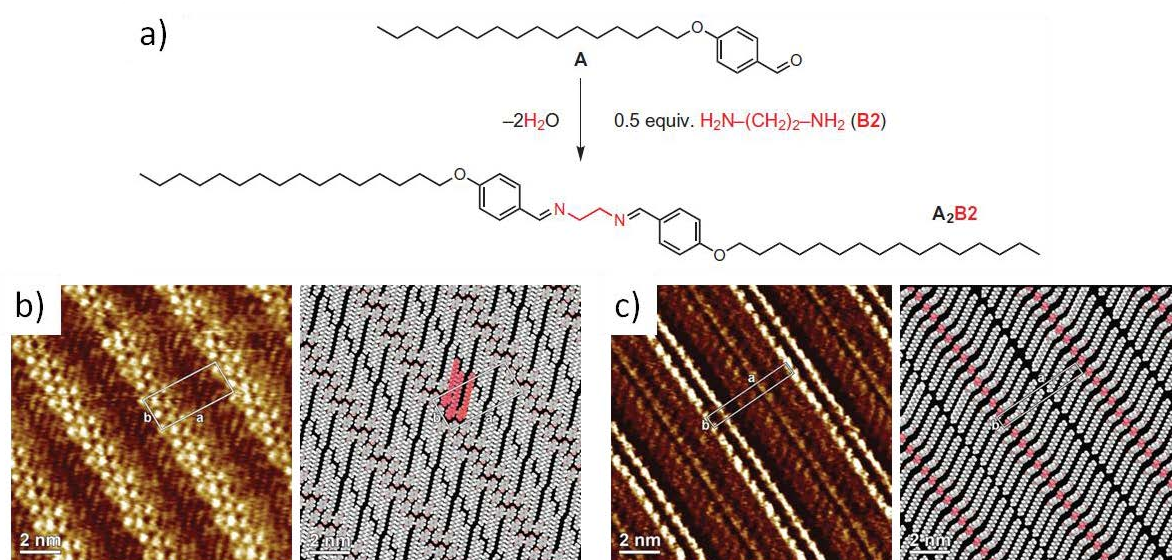


Figure 1. 11 - a) Représentation schématique de la réaction de condensation de l'aldéhyde A (4-(hexadécyloxy)benzaldéhyde) avec la diamine B2 (1,2-diaminoéthane, en rouge) ; b) Image STM et modèle associé du réseau de l'aldéhyde A seul ($V = 400 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ pA}$), $a = 3,98 \text{ nm}$, $b = 1,71 \text{ nm}$, $\alpha = 92^\circ$; c) Image STM et modèle associé du réseau de la bisimine A₂B₂ ($V = 400 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ pA}$), $a = 4,73 \text{ nm}$, $b = 0,60 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$. D'après ⁶⁶.

Dans cet exemple, la réaction entre un aldéhyde et un diamine, menant à la formation de bisimine a lieu sur une surface d'HOPG, ce qui ouvre des perspectives vers des applications pour des systèmes multicomposants réactifs sur surfaces.

La modification d'auto-assemblages par création de liaisons covalentes constitue donc bien une autre voie prometteuse pour l'élaboration de systèmes robustes. Mais l'obtention de réseaux ordonnés sur de grandes échelles reste pour l'instant une limitation importante. En effet, la formation de liaisons covalentes induit de nombreuses contraintes géométriques, et le caractère spontané de formation des auto-assemblages par reconnaissance moléculaire est alors partiellement perdu.

Ainsi les auto-assemblages moléculaires sont dépendants non seulement des interactions intermoléculaires et entre les molécules adsorbées et le substrat, mais ils sont également dépendants de nombreux facteurs extérieurs.

1.1.4. Autres paramètres pouvant influencer les auto-assemblages

Certains paramètres extérieurs peuvent influencer l'auto-organisation de molécules sur une surface et permettre de passer de façon réversible d'un motif d'auto-assemblage à un autre. En effet, un réseau d'une même molécule sur un substrat donné peut parfois présenter différentes organisations en fonction de la longueur d'onde utilisée pour illuminer le dépôt⁶⁷, du voltage appliqué en STM⁵⁶, de la température ou la présence d'un complexe ionique en solution. Ces deux derniers paramètres vont être illustrés ci-après.

Influence de la température

Un paramètre important à contrôler lors de la formation de réseaux auto-assemblés est la température, comme le montre une étude sur l'auto-assemblage de dérivés de DBA à l'interface 1,2,4-trichlorobenzène/HOPG⁶⁸ (Figure 1. 12). Dans cette étude les molécules de DBA en solution sont tout d'abord déposées sur HOPG à température ambiante puis ce système est chauffé progressivement et imagé à certains paliers de température. L'auto-assemblage de molécules de DBA, stabilisé grâce à des interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles des molécules, peut mener à deux réseaux distincts :

- Un réseau linéaire dense dans lequel 50 % des molécules de DBA ont une seule chaîne alkyle désorbée de la surface, et 50 % ont deux chaînes alkyles désorbées (Figure 1. 12 b)).
- Un réseau nanoporeux hexagonal dans lequel toutes les chaînes alkyles de DBA sont adsorbées sur la surface (Figure 1. 12 c)).

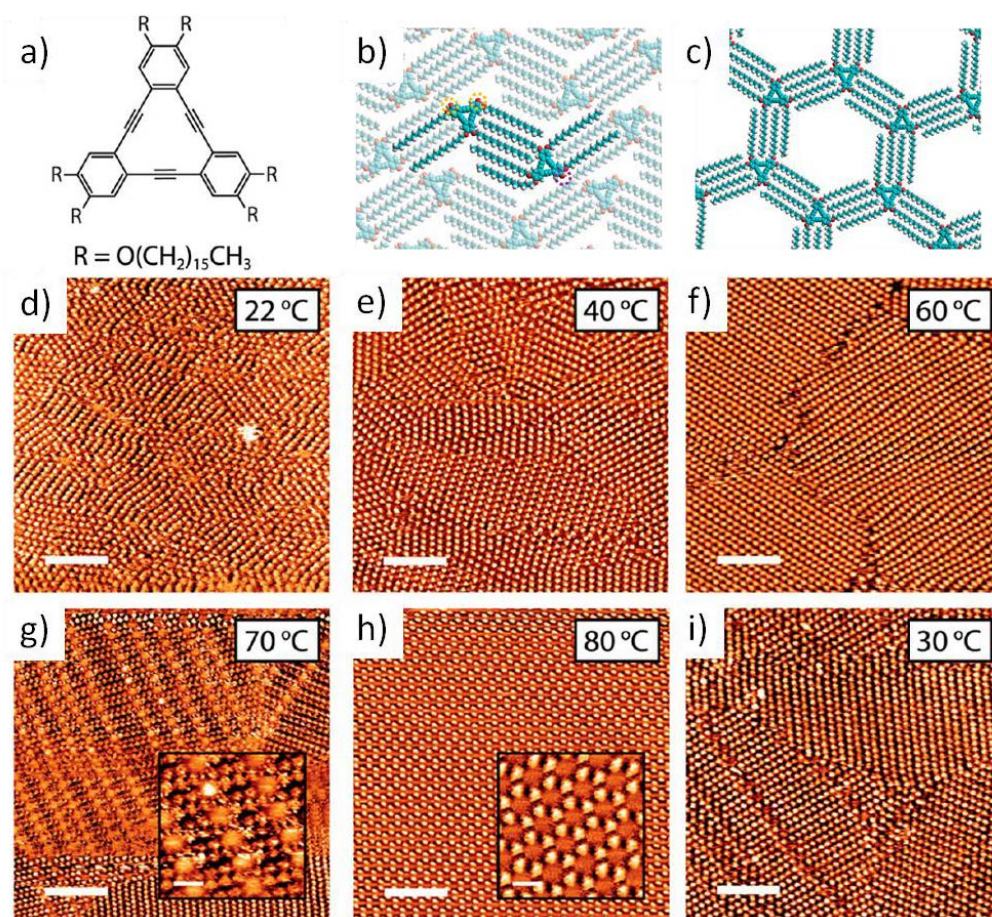


Figure 1. 12 - a) Structure chimique du dérivé de DBA ; b) Modèle du réseau linéaire ; c) Modèle du réseau nanoporeux ; Images STM du réseau obtenu à b) 22°C ; e) 40°C ; f) 60°C ; g) 70°C ; h) 80°C ; i) 30°C. Pour chaque image $V = 1200$ mV, $I = 50$ pA. D'après ⁶⁸.

Après dépôt à température ambiante (22°C), il y a majoritairement formation de petits domaines du réseau linéaire (domaines de 5 à 20nm de largeur) et de nombreux défauts (Figure 1. 12 d)). En chauffant à 60°C la taille des domaines augmente de 50 à 200nm de largeur (Figure 1. 12 f)), cela diminue la présence de bordures de domaines, qui sont défavorables énergétiquement. Des résultats similaires ont été décrits pour divers réseaux supramoléculaires 2D⁶⁹. A 70°C des domaines nanoporeux commencent à se former entre les domaines linéaires (Figure 1. 12 g)). A 80°C seuls les domaines nanoporeux sont présents, ces domaines s'étendent sur toute une marche de graphite

(Figure 1. 12 h)). Lorsque le système est refroidi à 30°C le réseau redevient majoritairement linéaire, la transition d'un réseau vers un autre est donc réversible (Figure 1. 12 i)). Cette étude illustre donc bien l'importance de la température sur la taille et la morphologie des domaines.

Influence de la présence d'un complexe ionique en solution

Sur la Figure 1. 13 b), l'auto-assemblage d'un dérivé de guanine sur HOPG mène à une organisation linéaire des molécules, mais l'ajout à ce réseau d'un complexe de picrate de potassium ($K^+(pic)^-$) mène à un réarrangement des molécules en un motif quadratique (Figure 1. 10 c))⁷⁰. Ce réarrangement est dû aux interactions ioniques entre les atomes d'oxygène électro-négatifs des dérivés de guanine, et le cation K^+ , en effet les molécules se placent de telle sorte que leurs atomes d'oxygène puissent interagir avec le cation comme illustré sur la Figure 1. 13 c).

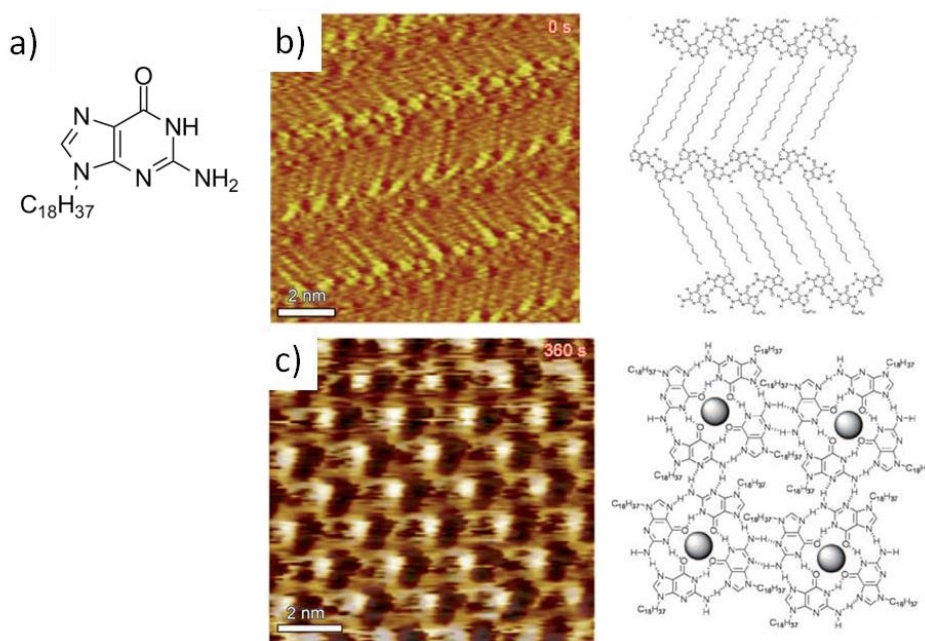


Figure 1. 13 – a) Structure chimique du dérivé de guanine ; b) Image STM et modèle associé au réseau formé par l'auto-assemblage de ce dérivé sur HOPG ($V = 350$ mV, $I = 15$ pA) ; c) Image STM et modèle associé au réseau formé après ajout de $K^+(pic)^-$ ($V = 200$ mV, $I = 5$ pA). D'après ⁷⁰.

Pour conclure il est important de maîtriser différents paramètres lors de la conception de réseaux auto-assemblés, non seulement la géométrie des tectons, car la moindre variation de leur structure chimique peut potentiellement influencer leur

organisation sur surface, mais aussi le choix du substrat et du solvant, la concentration des tectons et certains paramètres extérieurs tels que la température, car tout ces paramètres peuvent avoir une grande influence sur l'organisation obtenue.

1.2. Les auto-assemblages supramoléculaires nanoporeux sur surface

Il a été vu dans les exemples précédents que lorsque des molécules s'organisent sur surface, le réseau formé peut être dense, ou bien présenter des cavités, dans ce cas le réseau est dit nanoporeux. Une large gamme de tailles et de formes de cavités peut être obtenue en choisissant les paramètres adaptés (choix des tectons, du substrat, du solvant...). Ces réseaux sont très intéressants car dans certains cas leurs cavités permettent d'accueillir des molécules invitées.

L'objectif de cette thèse étant de piéger des nanoparticules dans un réseau nanoporeux, la suite de ce chapitre va être consacrée à une étude bibliographique sur les différentes stratégies d'obtention de réseaux nanoporeux.

De façon générale, ces réseaux peuvent être réalisés *via* deux approches. Soit l'auto-assemblage sur surface de molécules présentant une cavité intrinsèque, soit le dépôt sur surface de molécules dont l'auto-assemblage forme des cavités.

1.2.1. Auto-assemblages de composés à cavité intrinsèque

La première approche consiste à synthétiser des molécules cycliques contenant une cavité intrinsèque et à les adsorber sur une surface.

Parmi les molécules à cavité intrinsèque les plus simples on trouve les éthers couronnes. Ces molécules sont relativement planes, elles peuvent donc aisément être adsorbées sur un substrat tel que le graphite⁷¹ ou l'or⁷² et observées par STM⁷³ (Figure 1. 14). Grâce à leurs atomes d'oxygène orientés vers l'intérieur de leurs cavités, ces molécules sont parfaitement adaptées pour accueillir des cations dans ces cavités⁷⁴.

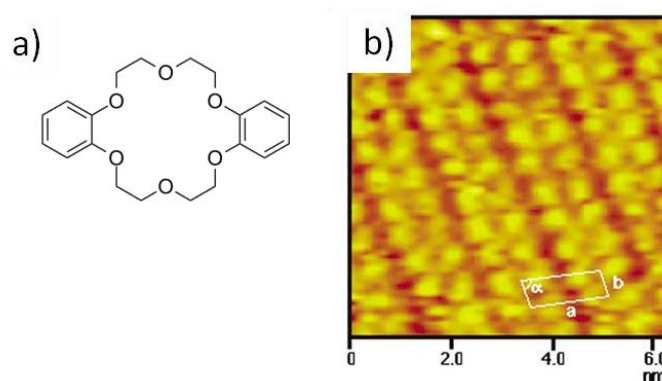


Figure 1. 14 - a) Structure chimique d'un dérivé d'éther couronne ; b) Image STM du réseau formé par l'auto-assemblage de cette molécule à l'interface HClO_4 0,1M/Au(111), $a = 1,3$ nm, $b = 0,7$ nm, $\alpha = 70^\circ$ ($V = 660$ mV, $I = 2600$ pA). D'après ⁷⁴.

Un autre exemple est l'utilisation de cyclothiophènes auto-assemblés sur HOPG⁷⁵ (Figure 1. 15). Ces structures combinent les propriétés électroniques intéressantes des polythiophènes et des réseaux nanoporeux, dont les cavités peuvent faire jusqu'à 3 nm de diamètre (dans le cas d'un cyclo[18]thiophène) et peuvent servir de site de complexation pour des molécules invitées, telles que des fullerènes⁷⁶.

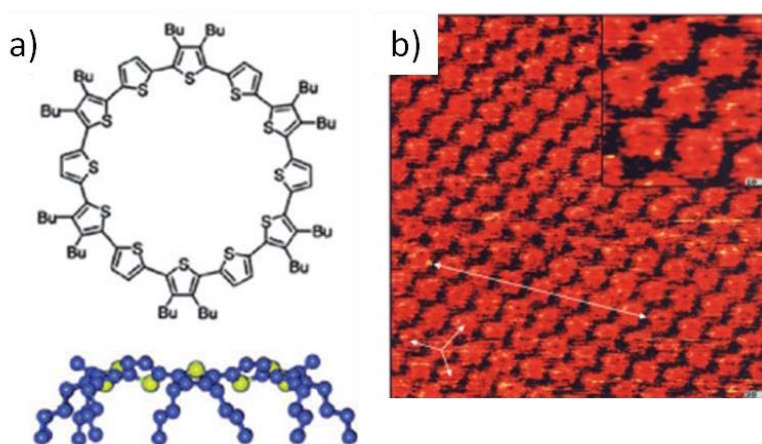


Figure 1. 15 - a) Structure chimique et modélisation 3D du cyclo[12]thiophène ; b) Images STM du réseau formé par l'auto-assemblage de cette molécule à l'interface 1,2,4-trichlorobenzène/HOPG, $a = b = c = 2,28$ nm, $\alpha = 60^\circ$ ($V = -430$ mV, $I = 24$ pA, 28×28 nm² et encadré : $6,7 \times 6,7$ nm²). D'après ⁷⁵.

D'autres exemples de macrocycles auto-assemblés sur surface existent, tels que les réseaux de macrocycles pyridinophanes⁷⁷, ou encore des macrocycles dont l'auto-assemblage est dirigé par leurs substituants alkyles⁷⁸.

Des molécules de forme circulaire présentant une structure en volume ont également été utilisées pour créer des réseaux nanoporeux. Par exemple les calixarènes

présentent une forme de bol, et une fois adsorbés sur Au(111) leur cavité est suffisamment large (1 nm de diamètre) pour y accueillir des molécules organiques, telles que des fullerènes⁷⁹ (Figure 1. 16).

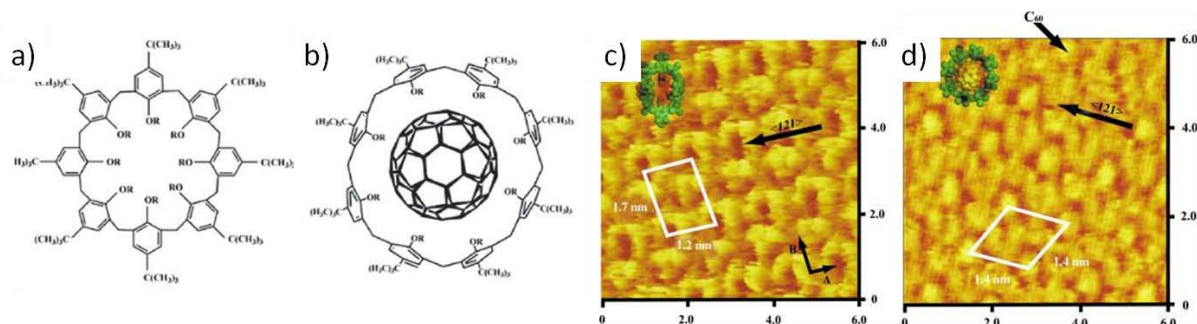


Figure 1. 16 - a), b) Structure chimique du Calix[8]arène et du complexe fullerène/Calix[8]arène respectivement; c) Image STM du réseau formé par l'auto-assemblage de Calix[8]arène, $a = 1,20$ nm, $b = 1,7$ nm, $\alpha = 60^\circ$ ($V = -140$ mV, $I = 1000$ pA) ; d) Image STM du réseau formé par l'ajout de fullerène dans le réseau de Calix[8]arène, $a = b = 1,40$ nm, $\alpha = 45^\circ$ ($V = -140$ mV, $I = 1000$ pA). D'après ⁷⁹.

Lors de l'ajout de fullerène, un réarrangement du réseau est observé (Figure 1. 16 d)). D'après les auteurs, cela est dû à la forme sphérique du fullerène, qui lorsqu'il est adsorbé dans les cavités du Calix[8]arène, lui impose une forme sphérique.

Cependant, si ces types de réseaux obtenus par l'auto-assemblage de molécules à cavités intrinsèques sont intéressants, la synthèse de ces composés est généralement longue et complexe. Une alternative aux molécules à cavité intrinsèque a donc été développée. Elle consiste en la formation de cavités sur la surface durant le processus d'auto-assemblage.

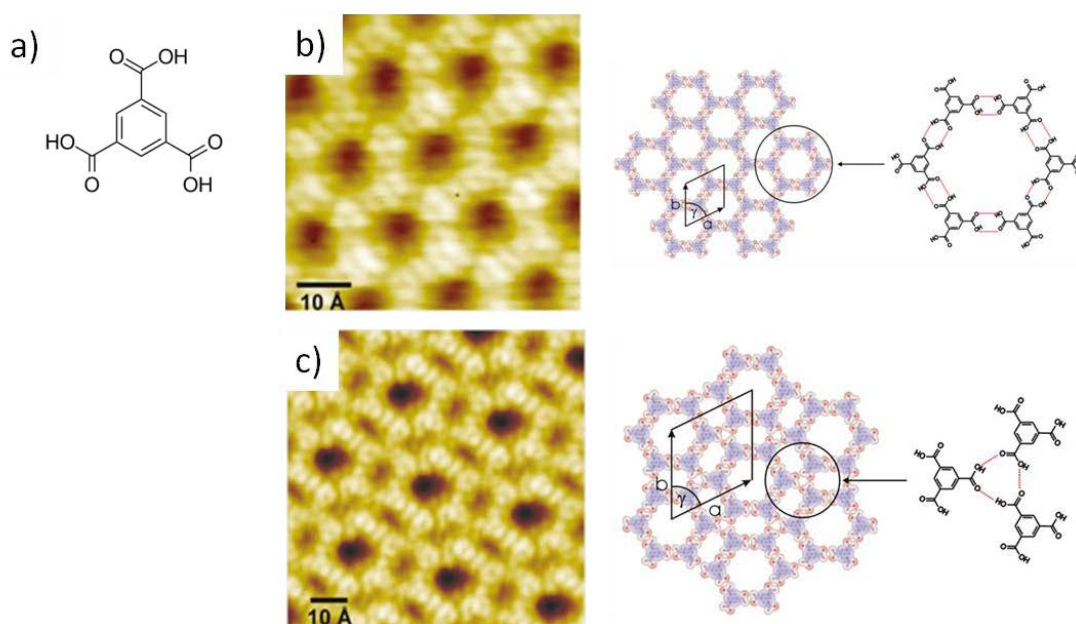
1.2.2. Cavités formées par l'auto-assemblage

Cette seconde approche est très étudiée^{80,81,4,82}. Ce type de réseau est formé par le dépôt sur une surface de molécules ne présentant pas de cavités intrinsèques, mais dont l'auto-assemblage conduit à la formation de cavités.

Sur la surface, les molécules ont tendance à former le réseau le plus dense possible. Dans ce contexte, la difficulté est de concevoir un système qui gagne en énergie

à travers des interactions (entre molécules ou entre molécules et surface) qui lui permettent de laisser des zones de surface vide.

Un des premiers réseaux nanoporeux relaté dans la littérature est formé par l'auto-assemblage de molécules d'acide trimésique (TMA) sur HOPG. Ces réseaux ont été observés à la fois à l'interface liquide-solide⁸³ et sous UHV⁸⁴. Plus précisément, lors de l'auto-assemblage de TMA sous UHV deux réseaux nanoporeux peuvent être obtenus, présentant des cavités de 1 nm de diamètre.



Les molécules de TMA sont liées entre elles par liaisons hydrogène *via* leurs fonctions acides. Leur géométrie est telle que leur auto-assemblage sur surface mène systématiquement à un réseau nanoporeux, comme illustré sur la Figure 1. 17.

Les autres types d'interactions faibles peuvent également mener à des réseaux nanoporeux comme cela a été vu dans les exemples précédents. De plus, l'ingénierie des tectons peut permettre de faire varier la taille des cavités des réseaux nanoporeux.

Par exemple, la Figure 1. 18 illustre l'obtention de réseaux très peu denses obtenus *via* le co-dépôt d'atomes de cobalt et de ligands dicyano-polyphényles de

longueur variable ($\text{NC-Ph}_n\text{-CN}$, avec $n = 3, 4$ ou 5) sur l'argent $\text{Ag}(111)$ et sous UHV⁸⁵. L'assemblage se fait *via* l'interaction entre la fonction nitrile et le cobalt, ce type d'interaction étant souvent observé en chimie de coordination des métaux⁸⁶.

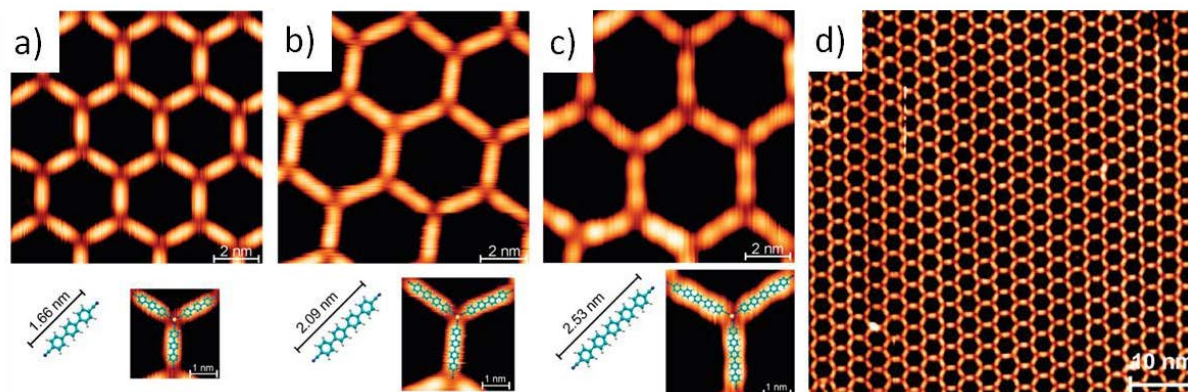


Figure 1. 18 – Images STM du réseau formé par l'assemblage, autour d'atomes de Co, de ligands de longueurs croissantes suivants : a) $\text{NC-Ph}_3\text{-CN}$; b) $\text{NC-Ph}_4\text{-CN}$; c) $\text{NC-Ph}_5\text{-CN}$; d) Image grande échelle du réseau obtenu avec le ligand $\text{NC-Ph}_3\text{-CN}$. D'après ⁸⁵.

Le réseau obtenu s'étend sur des domaines de quelques μm^2 (Figure 1. 18 d)). De plus, en modulant le nombre de phényles des molécules, la taille des pores peut être ajustée, allant jusqu'à 5,7 nm lors de l'utilisation de $\text{NC-Ph}_5\text{-CN}$ (Figure 1. 18 c)).

Des réseaux nanoporeux peuvent également être obtenus grâce à des auto-assemblages dirigés par des interactions de van der Waals entre les molécules adsorbées. De plus, il a été vu au début de ce chapitre que les paramètres extérieurs peuvent influencer l'organisation de molécules sur une surface et peuvent permettre notamment de passer d'un réseau dense à un réseau nanoporeux. Il est donc également possible de contrôler la morphologie d'un réseau nanoporeux grâce à ces paramètres. Par exemple, lors du dépôt de dérivés alkylés de DBA en solution sur HOPG, pour de faibles concentrations ($4,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$) et selon le solvant utilisé deux réseaux nanoporeux différents peuvent être obtenus⁸⁷ (Figure 1. 19).

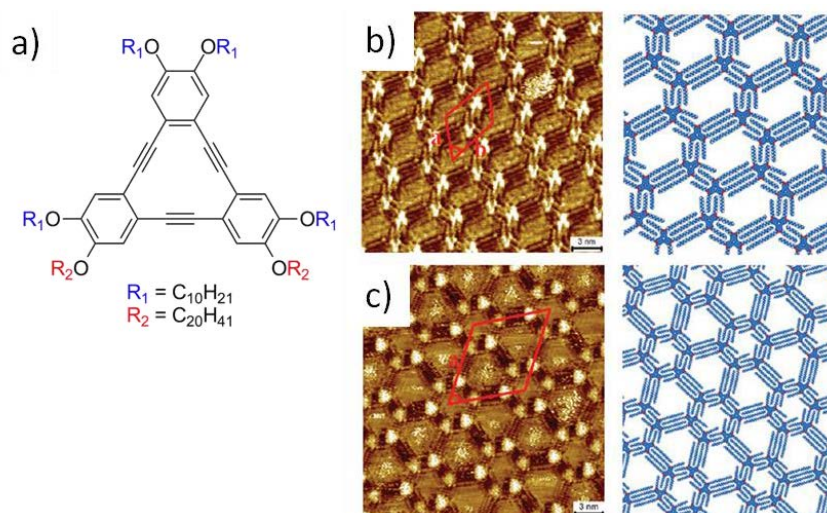


Figure 1. 19 – a) Structure chimique du dérivé de DBA ; b) Image STM et modèle associé au réseau formé par l'auto-assemblage de ce dérivé à l'interface acide octanoïque/HOPG ($V = -200$ mV, $I = 100$ pA) $a = 3,96$ nm, $b = 5,16$ nm, $\alpha = 63^\circ$; c) Image STM et modèle associé au réseau formé par l'auto-assemblage de ce dérivé à l'interface phényloctane/HOPG ($V = 200$ mV, $I = 100$ pA) $a = b = 8,22$ nm, $\alpha = 60^\circ$. D'après ⁸⁷.

Plus précisément, lors de l'auto-assemblage de ces molécules à l'interface acide octanoïque/HOPG, un seul type de cavité est observé (Figure 1. 19 b)), tandis qu'à l'interface phényloctane/HOPG le réseau présente deux types de cavités de tailles différentes, de morphologie différente de celles obtenues avec le phényloctane (Figure 1. 19 c)).

Il est à noter qu'à l'heure actuelle, les plus vastes cavités observées pour un réseau nanoporeux ont un diamètre d'environ 7 nm : ces cavités sont obtenues par l'auto-assemblage à l'interface trichlorobenzène/HOPG de dérivés alkylés de DBA, présentant des chaînes alkyles de trente trois carbones⁸⁸.

Ainsi, les études sur les auto-assemblages supramoléculaires sur surface formant un réseau nanoporeux ont montré qu'il est possible d'obtenir des structures de morphologies variées, notamment grâce au choix des tectons. Cependant, ces observations ont souvent été réalisées a posteriori car difficilement prédictibles.

1.2.3. Cavités formées par l'auto-assemblage contrôlé de molécules portant une fonction « Clip moléculaire » sur le graphite HOPG

Afin de diriger a priori l'auto-assemblage de molécules conjuguées planes sur HOPG, des travaux antérieurs réalisés durant la thèse du Docteur David Bléger⁸⁹, menés conjointement au sein de l'équipe du Professeur André-Jean Attias (IPCM, équipe Polymères) et au sein du groupe du Docteur Fabrice Charra (CEA, LEPO) ont mené à la conception d'un nouveau groupe fonctionnel, appelé fonction « Clip moléculaire » (abrégée « Clip »). Cette fonction permet de guider les auto-assemblages de molécules π -conjuguées planes sur HOPG.

Le Clip est constitué d'un pont distyrylbenzène substitué par deux chaînes alkyles en méta des phényles terminaux (en rouge sur la Figure 1. 20 a)). Lors de l'adsorption de deux Clips sur HOPG, l'interdigitation des chaînes alkyles permet de « lier » entre elles les molécules comportant cette fonction et ainsi de diriger les auto-assemblages de façon prédictible et contrôlée.

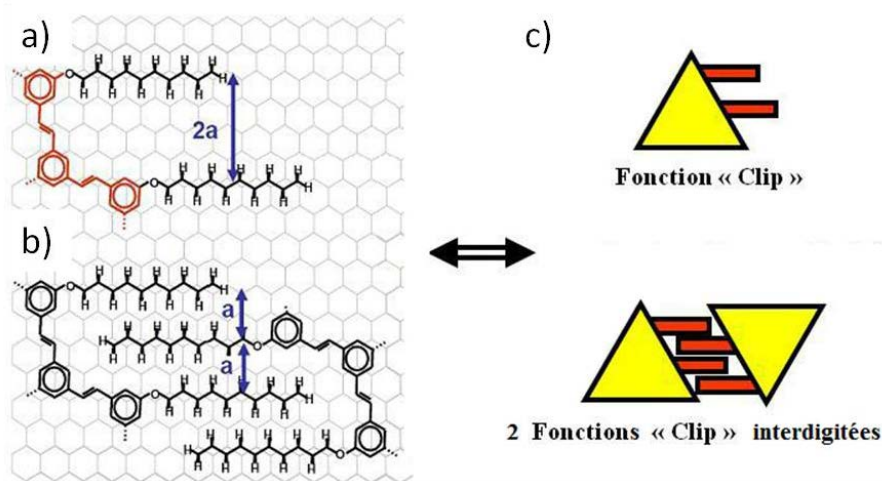


Figure 1. 20 – Principe de fonctionnement du Clip : a) Adsorption d'un Clip sur HOPG ; b) Adsorption et interdigitation de deux fonctions Clips sur HOPG ($a = 4.26 \text{ \AA}$) ; c) Clips symbolisés.

Ainsi l'organisation obtenue est contrôlée par le nombre et la position des fonctions « Clip moléculaire ».

Réseaux formés par des molécules trifonctionnelles

Il est ainsi possible d'obtenir des auto-assemblages sur HOPG d'une molécule comportant trois Clips, la molécule 1,3,5-tris[(E)-2-(3,5-didécyloxyphényl)-éthényl]benzène (TSB-3,5, cette notation fait référence à la position des chaînes alkyles sur les trois benzènes périphériques). Deux réseaux peuvent alors être observés, indépendamment ou simultanément suivant les conditions cinétiques et thermodynamiques⁶⁹. Le premier est un réseau compact, le second est quant à lui un réseau nanoporeux de motif nid d'abeilles (Figure 1. 21). Quel que soit le réseau, les chaînes alkyles respectent le modèle de Groszek⁵⁴.

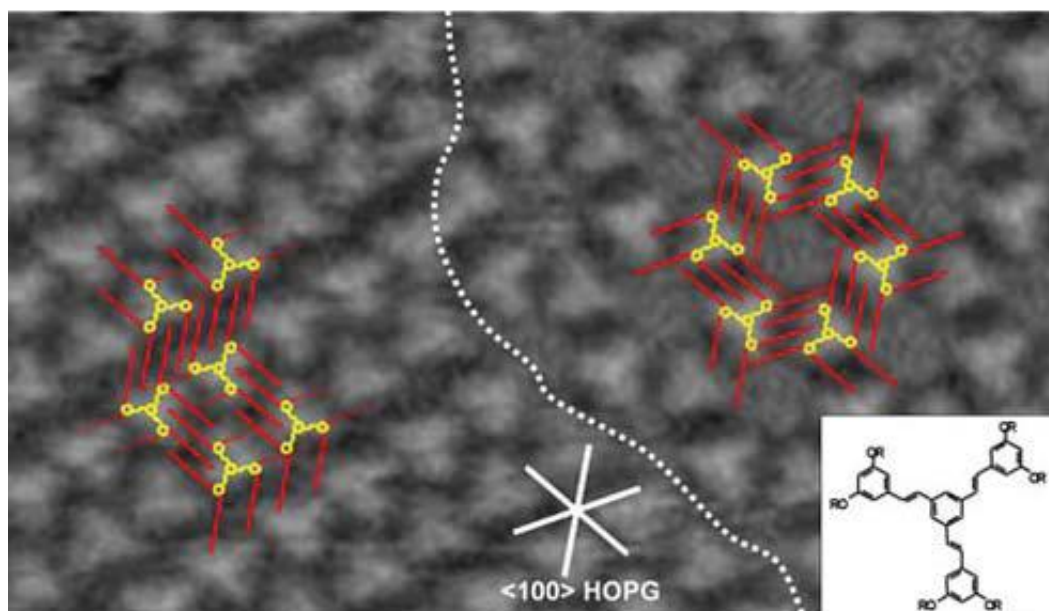


Figure 1. 21 - Image STM du réseau formé par l'auto-assemblage de TSB-3,5 à l'interface phényloctane/HOPG pour une concentration de $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ($30 \times 16 \text{nm}^2$, $V = -970 \text{ mV}$, $I = 14 \text{ pA}$). La ligne pointillée blanche symbolise la bordure de domaine entre le réseau dense et le réseau nanoporeux. Les modèles associés aux deux réseaux sont superposés sur l'image STM. Encadré : Structure chimique du TSB-3,5. D'après ⁶⁹.

De plus, en faisant varier la longueur des chaînes alkyles des molécules de TSB-3,5 il est possible d'obtenir des réseaux nanoporeux ayant des paramètres de maille différents, et par conséquent de moduler la taille des cavités⁹⁰. Les réseaux obtenus par l'auto-assemblage de molécules de TSB-3,5 comportant des chaînes alkyles de six à quatorze carbones sont illustrés en Figure 1. 22, la distance centre-à-centre entre cavités voisines passant de 3,1 nm à 4,5 nm.

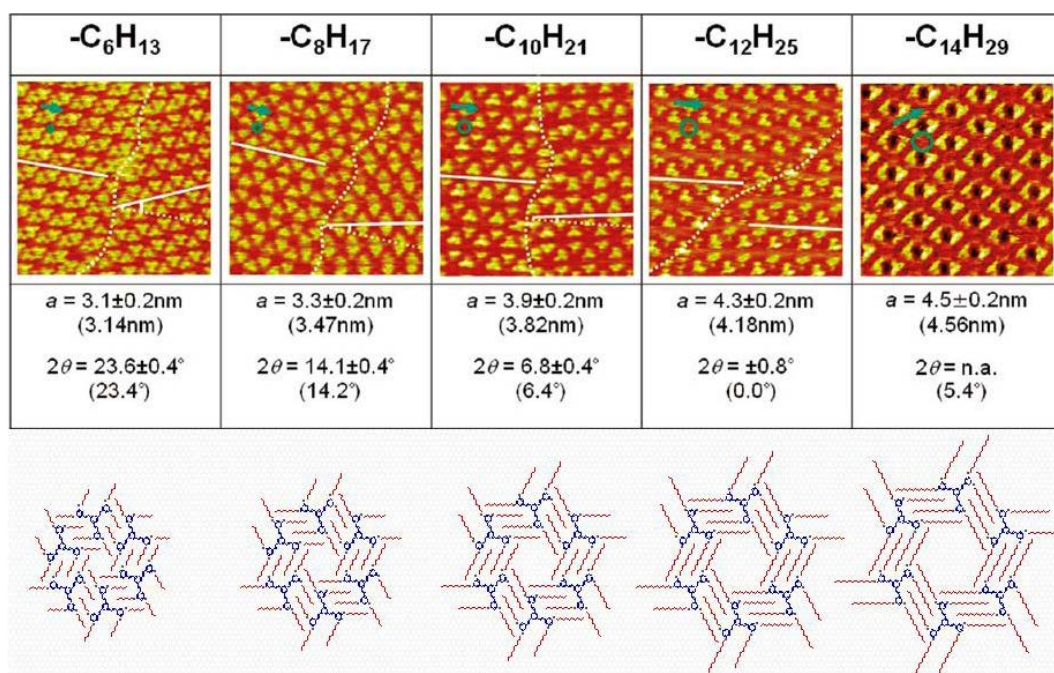


Figure 1. 22 – Evolution des paramètres de maille en fonction de la longueur des chaînes alkyles comportant de 6 à 14 atomes de carbone. Ligne 1 : Formule brute des chaînes alkyles. Ligne 2 : Images STM ($V = -1000 \text{ mV}$, $I = 3 \text{ à } 17 \text{ pA}$, $26 \times 26 \text{ nm}^2$). Ligne 3 : Paramètres de maille mesurés sur les images STM. Ligne 4 : Modèles d'auto-assemblages. D'après ⁹⁰.

La surface libre à l'intérieur des cavités a été mesurée pour des molécules de TSB-3,5 comportant des chaînes alkyles de huit à quatorze carbones⁹¹. Cette surface passe de $1,1 \text{ nm}^2$ à 5 nm^2 .

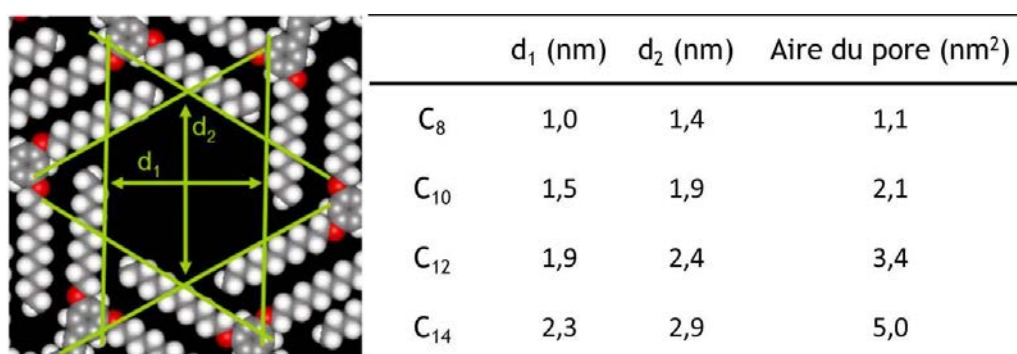


Figure 1. 23 – Modèle représentant une cavité du réseau nanoporeux obtenu avec des molécules de TSB-3,5. Le tableau récapitule les distances caractéristiques d_1 et d_2 ainsi que l'aire des cavités en fonction de la longueur des chaînes alkyles des molécules de TSB-3,5. Ces distances sont calculées en tenant compte de la position exacte des atomes d'hydrogène des chaînes ainsi que de leur rayon de van der Waals. D'après ⁹¹.

De plus, il est toujours intéressant d'obtenir des domaines s'étendant sur de larges distances, notamment dans le cadre de cette thèse où l'objectif est d'obtenir un auto-assemblage de nanoparticules dirigé par un réseau nanoporeux. Ainsi, il a été

étudié, pour des réseaux de molécules de TSB-3,5 comportant des chaînes alkyles de douze et quatorze carbones (nommées respectivement TSB-3,5-C₁₂ et TSB-3,5-C₁₄), comment il était possible d'optimiser d'une part la formation préférentielle du réseau nanoporeux et d'autre part l'obtention de larges domaines.

Un système à l'équilibre minimise son énergie libre; dans le cas d'une physisorption de molécules, le système le plus stable est celui où l'énergie libre d'adsorption par unité de surface est la plus grande possible⁹². Les Dr. Arrigoni et Dr. Bellec ont démontré que la coexistence de domaines compacts et nanoporeux observée pour des concentrations comprises entre 0,14.10⁻³M et 0,35.10⁻³M ne s'explique que par des blocages cinétiques⁹³ (Figure 1. 24).

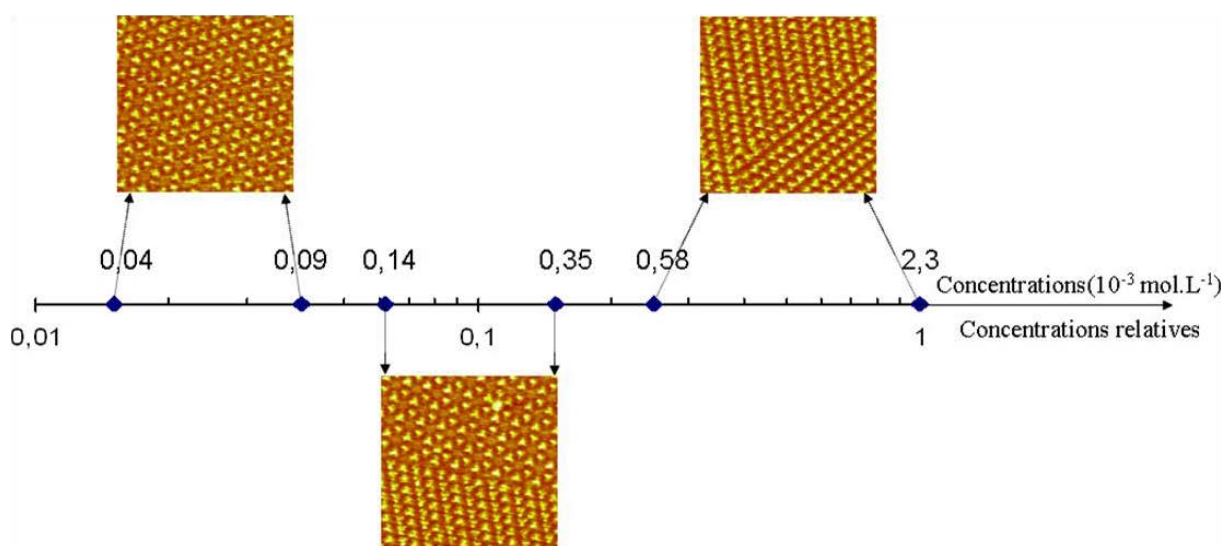


Figure 1. 24 – Images STM représentatives des observations réalisées lors du dépôt des solutions de TSB-3,5-C₁₂ sur HOPG ($V = -888$ mV, $I = 20$ pA, 29×29 nm²). D'après ⁹³.

En appliquant des techniques de dépôt permettant de s'affranchir de ces blocages cinétiques, il a été possible de réaliser des auto-assemblages contrôlés seulement par la thermodynamique⁶⁹. Un changement de phase abrupt est alors obtenu pour une concentration critique précise de la solution de TSB-3,5-C₁₂. Des résultats très similaires à ceux-ci ont été obtenus pour les TSB-3,5-C₁₄. La seule différence réside dans la valeur de cette concentration critique (Figure 1. 25).

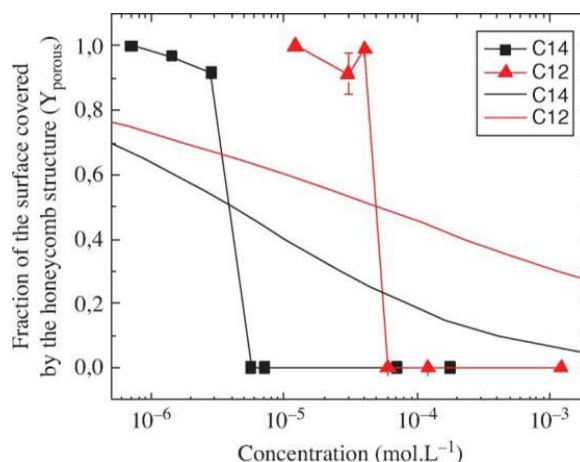


Figure 1. 25 – Fraction de la surface recouverte par un réseau nid d’abeilles pour les TSB-3,5-C₁₂ et TSB-3,5-C₁₄ représenté en fonction de la concentration, mesurée expérimentalement (triangle et carré). Ces résultats expérimentaux diffèrent clairement d’un comportement de type loi d’action de masse répondant au modèle de Lei *et al*⁴⁴ (courbes noires et rouges) mais montrent des variations abruptes du type changement de phase. D’après ⁶⁹.

En effet, alors que la transition de phase a lieu pour une concentration d’environ 5.10^{-5}M avec les TSB-3,5-C₁₂, elle a lieu à une concentration dix fois plus faible avec les TSB-3,5-C₁₄. Or, pour une concentration aussi faible, il y a compétition, pour l’adsorption sur surface, entre les molécules de TSB-3,5-C₁₄ et certaines impuretés présentes dans le solvant commercial, utilisé sans purification supplémentaire. Cela a pour conséquence, d’une part, une plus grande difficulté à observer les réseaux poreux de TSB-3,5-C₁₄, d’autre part, une limite de longueur de chaîne carbonée à ne pas dépasser. Il s’agit donc d’une limitation importante en regard de l’application visée dans cette thèse. En effet, il est plus intéressant d’avoir un grand espacement entre les cavités, ce qui nécessite alors d’avoir de plus longues chaînes alkyles en périphérie des TSB-3,5.

Réseaux formés par des molécules bifonctionnelles

Une autre famille de molécules a également été étudiée par les équipes du Pr. Attias et du Dr. Charra, il s’agit des molécules bifonctionnelles, c’est-à-dire des molécules possédant deux fonctions « Clip moléculaire ». Plus précisément, la molécule bifonctionnelle la plus étudiée est constituée d’un cœur benzénique central, substitué en positions 1 et 4 par deux fonctions « Clip moléculaire » (Figure 1. 26 a)). Son auto-assemblage à l’interface phényloctane/HOPG peut conduire à la formation de deux réseaux, un réseau compact (Figure 1. 26 b)) et un réseau nanoporeux qui présente des cavités entre deux molécules adjacentes (Figure 1. 26 c)).

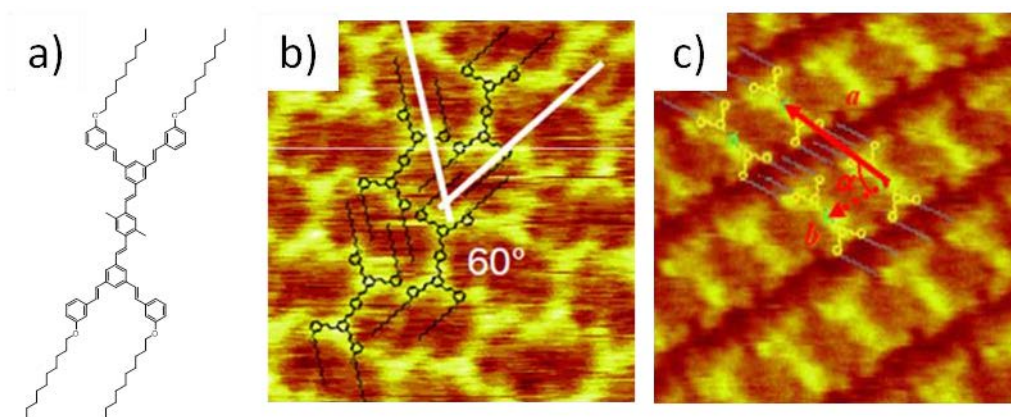


Figure 1. 26 - a) Structure chimique de la molécule bifonctionnelle ; b) Image STM du réseau compact ($V = -1000$ mV, $I = 12$ pA, 8×8 nm²) ; c) Image STM du réseau nanoporeux ($V = -1550$ mV, $I = 55$ pA, 12×12 nm²). D'après ⁹⁴.

La synthèse de dérivés de cette molécule bifonctionnelle et l'influence de divers paramètres sur les auto-assemblages obtenus (tels que la longueur des chaînes alkyles, la concentration et la température) seront étudiés plus en détail dans le chapitre 2 de cette thèse.

Pour conclure, les réseaux nanoporeux dont les cavités sont formées par l'auto-assemblage de petites molécules présentent l'avantage de pouvoir être modulées facilement. En effet ces molécules sont plus simples à synthétiser que des molécules à cavité intrinsèque, faciles à modifier chimiquement et la morphologie des réseaux obtenus peut également être modulée grâce aux paramètres extérieurs. Enfin les cavités de ces réseaux peuvent servir à accueillir des molécules invitées.

1.3. Les systèmes hôtes-invités

Une propriété intéressante des réseaux nanoporeux est l'immobilisation de composés invités dans leurs cavités, ce qui permet une distribution régulière de ces composés. Afin d'obtenir ce type de systèmes, il faut considérer la taille et la forme des cavités du réseau nanoporeux et des composés invités, mais aussi la réactivité du réseau vis-à-vis des composés invités. En effet, ces différents paramètres déterminent la capacité du réseau nanoporeux à piéger des composés invités dans ses cavités.

Différents systèmes hôtes-invités ont été étudiés depuis une vingtaine d'années, les composés invités étudiés étant soit des molécules planes, soit tridimensionnelles. Cependant à l'heure actuelle il n'existe pas d'études sur l'insertion de nanoparticules inorganiques dans des réseaux nanoporeux. L'objectif de cette thèse étant de piéger des nanoparticules ayant une forme tridimensionnelle dans les réseaux nanoporeux formés par les molécules bi- et tri-fonctionnelles étudiées au sein du laboratoire, l'état de l'art qui va suivre va se concentrer sur le piégeage de molécules organiques tridimensionnelles dans des réseaux nanoporeux, ainsi que sur les systèmes hôtes-invités développés au laboratoire.

1.3.1. Le piégeage de molécules tridimensionnelles dans un réseau nanoporeux

Les réseaux nanoporeux peuvent être formés par la co-adsorption de deux molécules. Par exemple, la co-adsorption de pérylène tétra-carboxylique di-imide (PTCDI) et de mélamine sur un substrat d'Ag/Si(111) sous UHV mène à la formation d'un réseau nanoporeux de motif nid d'abeille⁹⁵.

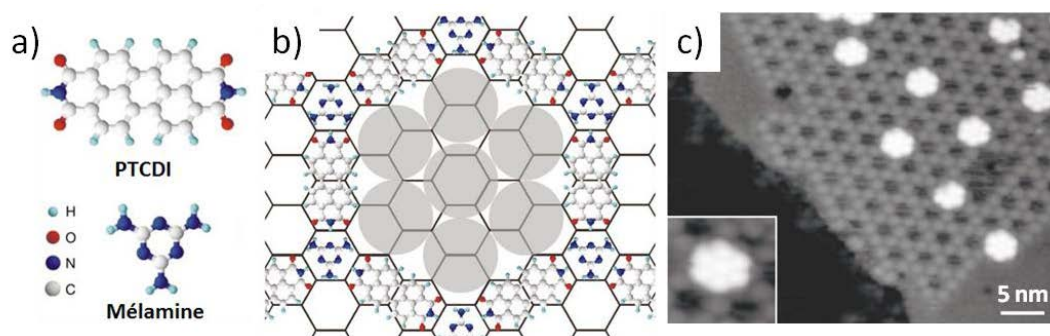


Figure 1. 27 – a) Structure chimique des molécules de PTCDI et mélamine ; b) Modèle de l'auto-assemblage en un réseau nanoporeux du PTCDI et de la mélamine, présentant 7 C₆₀ dans une cavité ; c) Image STM du système hôte-invités obtenu (V = -2000 mV, I = 100 pA). D'après ⁹⁵.

Les deux molécules possèdent chacune des groupements chimiques donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène, ainsi une mélamine se lie à trois molécule de PTCDI pour former le réseau illustré en Figure 1. 27 b). Ce système nécessite un bon contrôle en concentration afin d'éviter la formation d'un réseau rectangulaire dû à l'auto-assemblage des molécules de PTCDI entre elles. Ensuite la molécule invitée est ajoutée au réseau nanoporeux par sublimation, il s'agit ici d'un fullerène (C₆₀) de 0,7 nm de

diamètre. Puisque cette molécule est tridimensionnelle, il est délicat de prévoir comment l'adsorption se fera vis-à-vis du substrat. L'étude a montré expérimentalement que sept molécules de C_{60} ont été piégées dans une cavité du réseau (Figure 1. 27 b) et c)). Cela s'explique par la nécessité d'avoir un recouvrement maximum de la surface afin de maximiser l'énergie d'adsorption.

Une autre étude a été réalisée avec un co-dépôt soit d'acide téréphtalique (TPA), soit d'acide 4,1',4',1''-terphenyl-1,4''-dicarboxylique (TDA), Figure 1. 28 a) et d)) et du fer, sur un substrat de $Cu(100)^{96}$. Un réseau nanoporeux de motif rectangulaire est alors formé, dont les paramètres de maille et la taille des cavités dépendent du ligand. Comme dans l'étude précédente, des molécules de fullerène (C_{60}) sont ensuite ajoutées par épitaxie à jet moléculaire. Selon la taille des cavités, celles-ci peuvent contenir entre une seule (Figure 1. 28 b) et c)) et trois molécules (Figure 1. 28 e) et f)) de C_{60} . A noter que ce système nécessite un bon contrôle de la concentration en fer, afin d'éviter la formation d'agrégats d'atomes de fer.

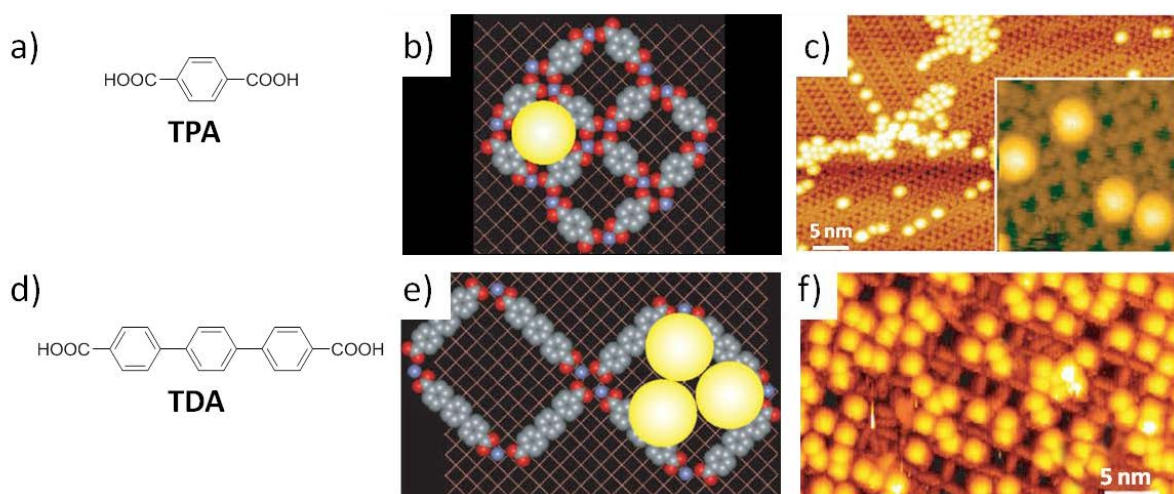
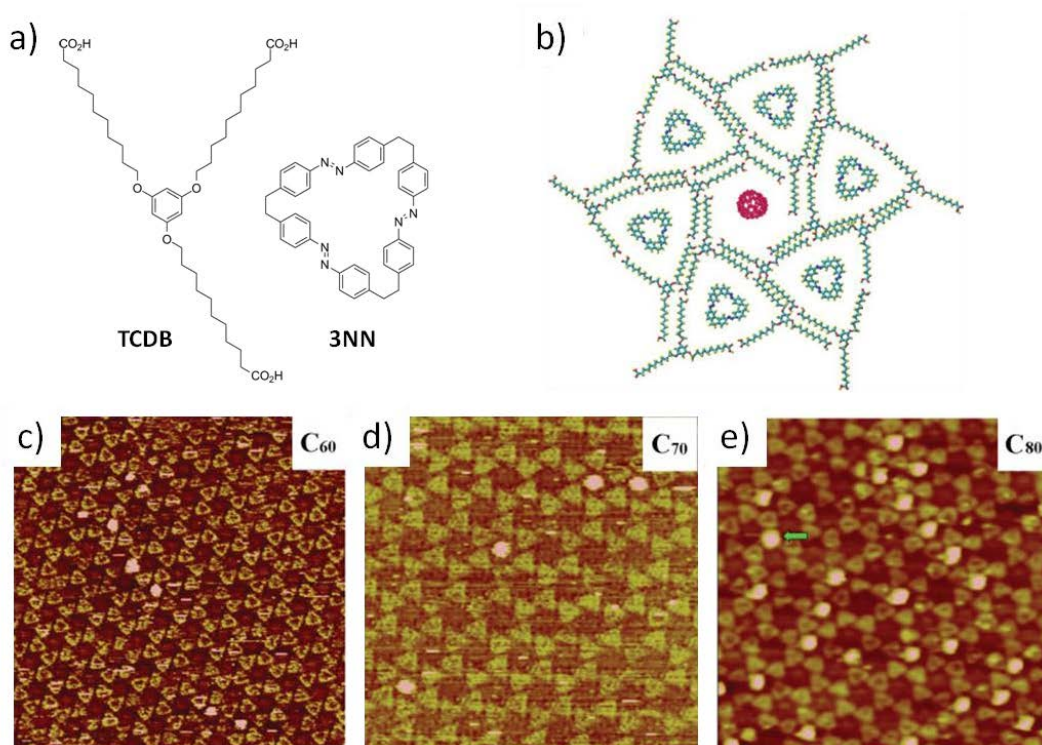


Figure 1. 28 – a) Structure chimique du TPA ; b) Modèle de son auto-assemblage, présentant un C_{60} dans une cavité ; c) Image STM du système hôte-invités obtenu ; d) Structure chimique du TDA ; e) Modèle de son auto-assemblage, présentant 3 C_{60} dans une cavité ; f) Image STM du système hôte-invités obtenu. D'après ⁹⁶.

Ces deux études montrent que les molécules organiques peuvent bien s'adsorber sur une surface métallique, principalement grâce à des interactions avec des groupements aromatiques. Ce constat s'avère important dans la mesure où l'un des objectifs de la thèse est de contrôler la distance entre des nanoparticules inorganiques,

c'est-à-dire possédant un cœur métallique. L'utilisation d'un substrat tel que le graphite HOPG semble ainsi être un bon choix.

Dans l'exemple présenté sur la Figure 1. 29, la sélectivité d'un réseau nanoporeux vis-à-vis de fullerènes de tailles différentes est étudiée. Le co-dépôt de 1,3,5-tris(10-carboxydécyloxy)benzène (TCDB) et de 1,2,17,18,33,34-hexaaza-[2₆](4,4')cyclophane-1,17,33-triène (3NN) sur HOPG mène à la formation d'un réseau nanoporeux dont les cavités sont aptes à capter des molécules de fullerènes (C₆₀, C₇₀ et C₈₀)⁹⁷.



Bien que ces trois molécules de fullerènes puissent s'insérer dans les cavités, la densité d'adsorption de molécules de C₈₀ est plus élevée que celle des C₆₀ et C₇₀. D'après les auteurs, ceci est dû à de fortes interactions dans le système C₈₀-cavité-graphite, ce qui confère aux molécules C₈₀ une plus grande stabilité dans les cavités que les deux autres molécules de fullerène. Ce réseau nanoporeux est donc sélectif vis-à-vis de la taille des molécules invitées.

1.3.2. Les systèmes hôte-invités obtenus *via* la fonction « Clip moléculaire »

Dans les réseaux nanoporeux formés par les molécules de TSB-3,5 (possédant des chaînes alkyles de dix carbones), des molécules de tailles différentes ont été ajoutées et une différence de comportement de ces molécules invitées a été constatée⁵. En effet, les molécules de coronène (Figure 1. 30 a)), benzopentaphène (BPP) (Figure 1. 30 b)) et hexabenzocoronène (HBC) (Figure 1. 30 c)) ont pu s'insérer, ce qui n'est pas le cas du pentacène (Figure 1. 30 d)).

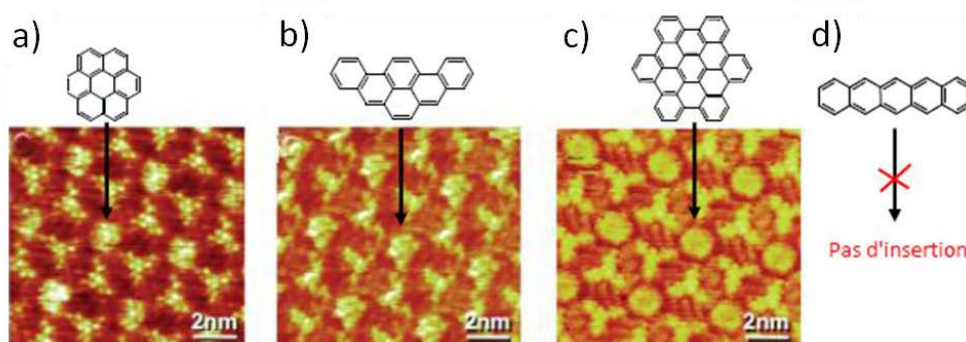


Figure 1. 30 – Ajout de molécules invitées au réseau de TSB-3,5 : a) Coronène ; b) BPP ; c) HBC ; d) Pentacène. D'après ⁵.

Ce réseau peut donc capter des molécules invitées de différentes tailles si leur géométrie le permet (la molécule doit être plus petite que la taille de la cavité), ce qui démontre la sélectivité de ce réseau nanoporeux vis-à-vis des molécules invitées.

Plus récemment l'insertion de molécules d'HBC a été étudiée avec un réseau nanoporeux de molécules bifonctionnelles^{6,7}. Ce composé s'insère parfaitement (Figure 1. 31 a), cercle rouge) et, lorsqu'il est ajouté en excès, un remplissage quasi-complet des cavités est obtenu (Figure 1. 31 b)). Il est à noter que les lignes de démarcation correspondent aux joints entre domaines de molécules bifonctionnelles qui empêchent localement la formation de cavités.

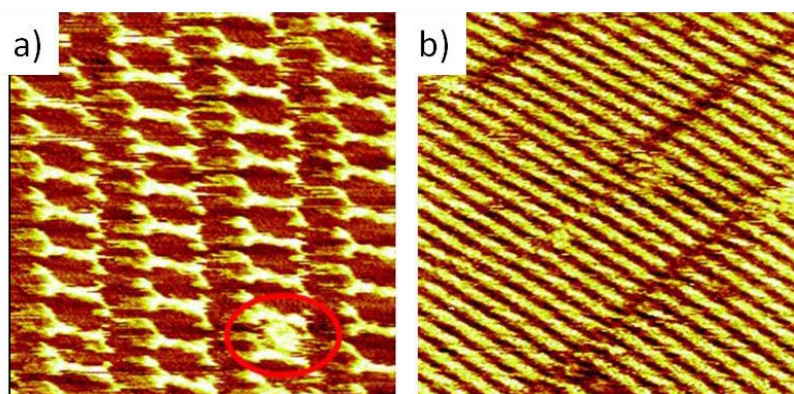


Figure 1. 31 – a) Image STM de l'insertion d'une seule molécule de HBC dans une cavité au sein du réseau formé par l'auto-assemblage de la molécule bifonctionnelle ($V = -680$ mV ; $I = 30$ pA ; 28×28 nm²) ; b) Remplissage à saturation des cavités par HBC ($V = -1425$ mV ; $I = 25$ pA ; 79×79 nm²). D'après ⁷.

Pour résumer, les réseaux nanoporeux ont été utilisés pour piéger une grande variété de molécules invitées, planes (comme le coronène ou l'HBC) ou tridimensionnelles (comme les fullerènes), avec une discrimination suivant leurs morphologies. Cela permet d'obtenir une organisation régulière de ces molécules invitées, et confère de nouvelles propriétés aux réseaux.

Cependant, puisque l'objectif de cette thèse est de tirer profit d'un réseau nanoporeux auto-assemblé sur surface pour tenter de diriger l'organisation de nanoparticules qui ont une forme tridimensionnelle, il pourrait être judicieux d'utiliser des auto-assemblages plus complexes, à savoir présentant une structure pseudo-3D. Ces structures permettent d'une part de garder un auto-assemblage bidimensionnel sur surface et d'autre part s'étendent vers la troisième dimension. Cela permet également de surélever un groupement fonctionnel par rapport à la surface, afin que celui-ci n'influence pas l'auto-assemblage et puisse interagir avec son environnement. L'utilisation de telles structures pourrait permettre de meilleures interactions entre un réseau nanoporeux et les nanoparticules. Un état de l'art des stratégies pour obtenir des auto-assemblages pseudo-3D va donc être présenté.

1.4. Les auto-assemblages qui s'étendent vers la troisième dimension

Afin d'éloigner de la surface du substrat un groupement fonctionnel porté par une molécule auto-assemblée, celui-ci doit être dirigé vers la troisième dimension.

L'intérêt est de permettre la fonctionnalisation de la surface sans perturber l'auto-assemblage sur surface. Pour atteindre cet objectif, différentes stratégies sont utilisées.

Des auto-assemblages pseudo-3D peuvent être obtenus en utilisant des molécules présentant une structure 3D intrinsèque, tels que des dérivés de cyclophanes^{98,99}, des complexes à deux niveaux de porphyrines¹⁰⁰ et des complexes à trois niveaux de phtalocyanines¹⁰¹. D'autres stratégies existent, telles que les auto-assemblages multicouches et les plate-formes, ces deux stratégies étant détaillées ci-après.

1.4.1. Les auto-assemblages multicouches

Il est possible d'obtenir l'assemblage de plusieurs couches de molécules sur une surface. Par exemple sur un réseau auto-assemblé constitué de dérivés de phénylacétylène sont déposées des molécules de porphyrine, ce qui forme un deuxième réseau¹⁰² (Figure 1. 32), ce réseau étant caractérisé à l'interface phényloctane/HOPG.

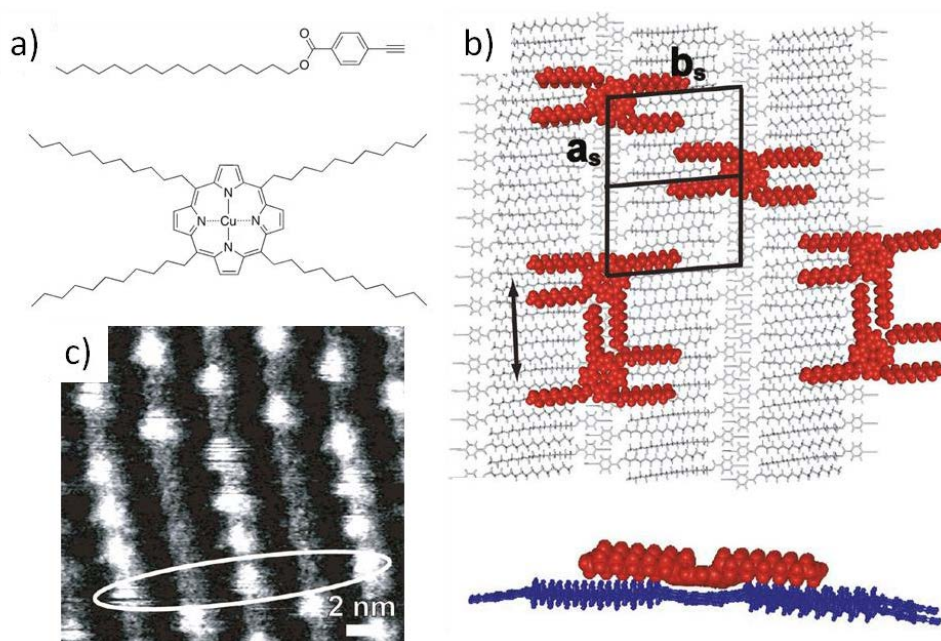


Figure 1. 32 - a) Structure chimique du dérivé de phénylacétylène et des porphyrines ; b) Schéma illustrant l'auto-assemblage de molécules de porphyrine sur un réseau de phénylacétylène (vue de dessus et vue de profil), $a = 2,10$ nm, $b = 3,4$ nm, $\alpha = 83^\circ$; c) Image STM du réseau obtenu ($V = -600$ mV, $I = 2$ pA), les points brillants correspondent aux molécules de porphyrines. D'après¹⁰².

L'organisation des molécules de porphyrine est guidée par les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles des deux molécules, et les interactions π - π stacking entre les fonctions aromatiques. Cette méthode permet de contrôler l'organisation des molécules de porphyrine en un positionnement différent de celui obtenu avec une simple monocouche auto-assemblée sur surface de porphyrine et de comparer les propriétés (catalytiques, électriques, optiques) de ces deux réseaux.

D'autres bicouches ont été réalisées avec des molécules d'HBC¹⁰³, des mélange de mélamine et de naphthalenetetracarboxylique diimide¹⁰⁴, des dérivés d'acide tétracarboxylique¹⁰⁵, ainsi qu'avec des complexes de phtalocyanine¹⁰⁶.

Un système bicouche a également été formé *via* un système hôte-invité. Celui ci a été obtenu en formant tout d'abord un réseau bidimensionnel nanoporeux grâce à l'auto-assemblage d'acide terphényltétracarboxylique (TPTC) sur HOPG puis en remplissant les cavités par des molécules de fullerène C₆₀. Ensuite des molécules de TPTC ont à nouveau été ajoutées sur ce système hôte-invité, ce qui a permis la formation d'une seconde couche d'un réseau poreux de TPTC¹⁰⁷ (Figure 1. 33).

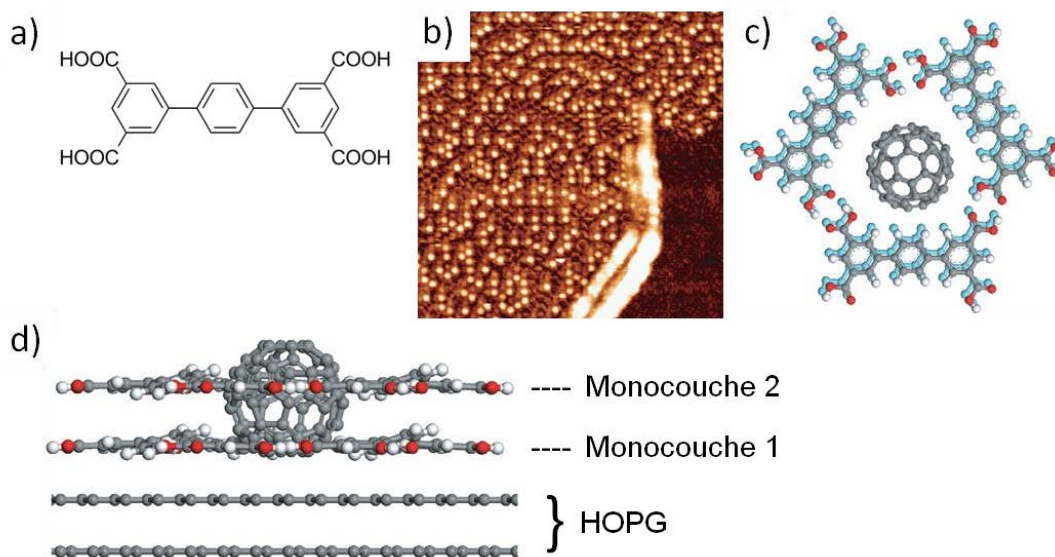


Figure 1. 33 – a) Structure chimique du TPTC ; b) Image STM du réseau nanoporeux bicouche de TPTC à l'interface acide nonanoïque/HOPG, contenant du des molécules de fullerène dans ses cavités ($V = 1200$ mV, $I = 20$ pA, 40×40 nm²). D'après ¹⁰⁷.

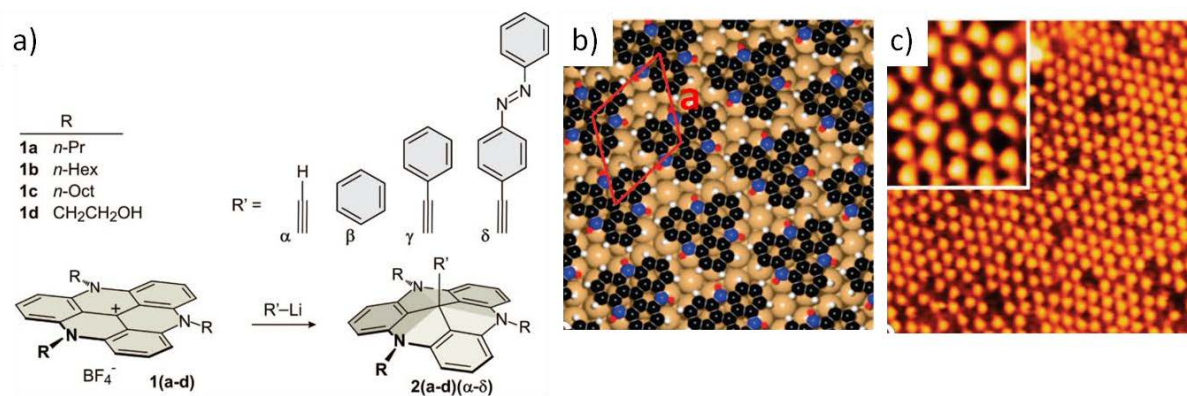
La première monocouche de TPTC formée a déjà été décrite dans la partie 1.1 (Figure 1. 6), ses cavités de 1 nm de diamètre permettent de capter des molécules de fullerène C₆₀ (Figure 1. 33 c)). Ces molécules étant tridimensionnelles, elles permettent de stabiliser une seconde monocouche de TPTC parallèle à la première monocouche et présentant le même motif d'auto-assemblage (Figure 1. 33 d)).

1.4.2. L'élévation d'un groupement chimique de la surface *via* une plate-forme

Les plate-formes sont des composés constitués de deux parties :

- La plate-forme, qui est en contact direct avec la surface, assurant le découplage et dirigeant l'auto-assemblage.
- Le groupement fonctionnel, découplé de la surface.

Pour obtenir de tels auto-assemblages, différentes approches existent. Une première approche est d'utiliser des molécules planes ayant encore un site réactif libre après dépôt et auto-assemblage sur une surface d'Au(111)¹⁰⁸. Ainsi un groupement s'étendant perpendiculairement à la surface peut ensuite être greffé sur ce site.



Une seconde approche, illustrée en Figure 1. 35, montre des molécules comportant un groupement azobenzène auto-assemblées à l'interface phényloctane/HOPG. Selon la longueur d'onde d'illumination de la surface, les molécules

changent de conformation et le groupement azobenzène peut alors émerger hors du plan¹⁰⁹.

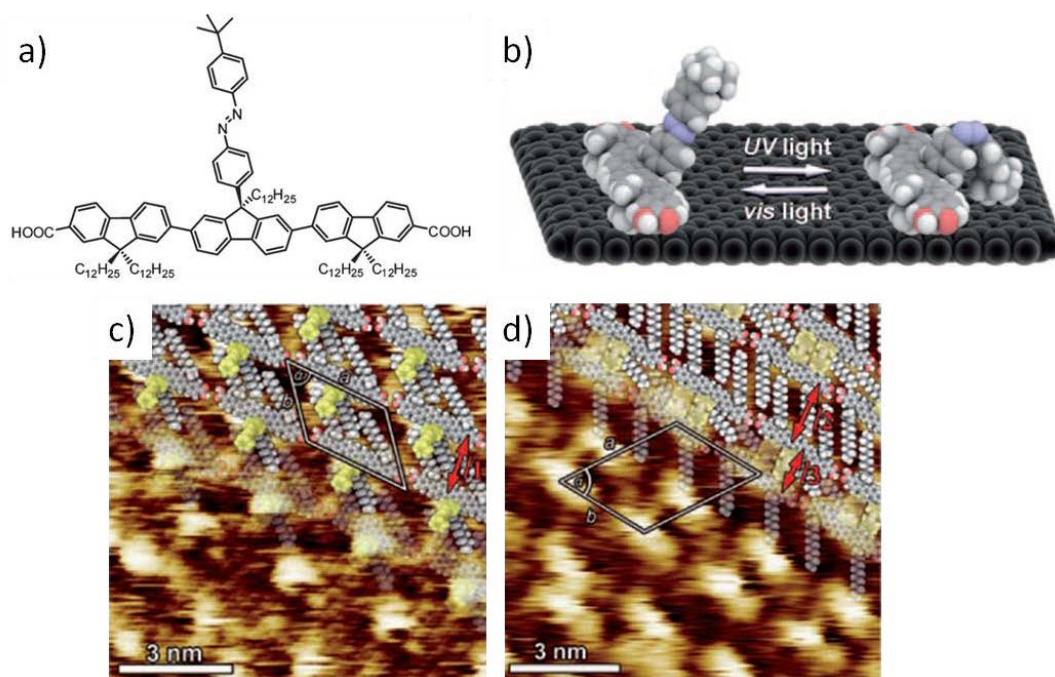


Figure 1. 35 - a) Structure chimique du dérivé d'azobenzène ; b) Modèle 3D proposé du changement de conformation obtenu par illumination sur surface ; c) Image STM du composé avant illumination ($V = 2000$ mV, $I = 5$ pA), $a = 2,90$ nm, $b = 2,20$ nm, $\alpha = 50^\circ$; d) Image STM du composé après une heure d'illumination à 354 nm ($V = 2000$ mV, $I = 5$ pA), $a = 3,6$ nm, $b = 2,9$ nm, $\alpha = 57^\circ$. D'après¹⁰⁹.

Dans ce domaine de recherche, une autre approche a été développée au sein de l'équipe du Pr. Attias (IPCM, équipe Polymères), elle permet de découpler des entités fonctionnelles du substrat à l'aide d'un tecton 3D, appelé tecton Janus¹¹⁰. Ce tecton est constitué de deux faces : une base assurant l'auto-assemblage du tecton sur HOPG et un étage permettant d'immobiliser des groupements complexes au dessus de la surface de HOPG avec un ordre latéral précis. Ces faces sont reliées entre elles par un pilier (Figure 1. 36).

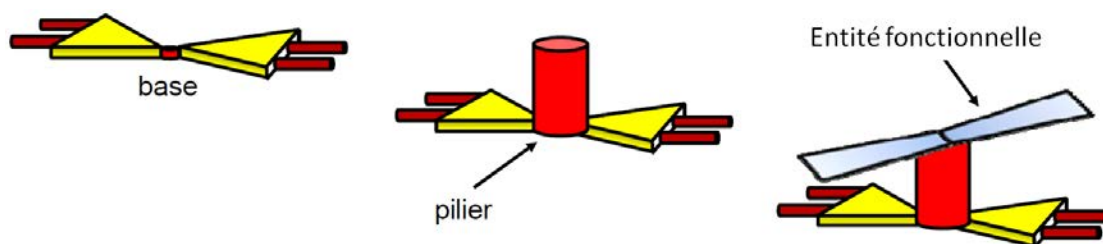


Figure 1. 36 - Stratégie de découplage d'entités fonctionnelles par des composés tridimensionnels.

La base dirige l'auto-assemblage sur HOPG, elle est constituée de deux fonctions « Clip moléculaire » qui permettent d'obtenir un assemblage stable et régulier, comme cela a été vu avec les molécules bifonctionnelles (Figure 1. 26). Par le biais d'une fonctionnalisation du cycle benzénique central par un ou deux étages cyclophanes, un pilier est obtenu. Ce pilier permet de surélever de la surface une entité fonctionnelle, sans perturber l'arrangement de la base sur la surface. En effet, quel que soit le nombre de cyclophanes (aucun, un ou deux), les réseaux observés ont des paramètres de maille identiques ($a = (3,86 \pm 0.15)$ nm, $b = (2,11 \pm 0.08)$ nm et $\alpha = 65^\circ \pm 1^\circ$, voir les flèches rouges, Figure 1. 37 a))⁹⁴.

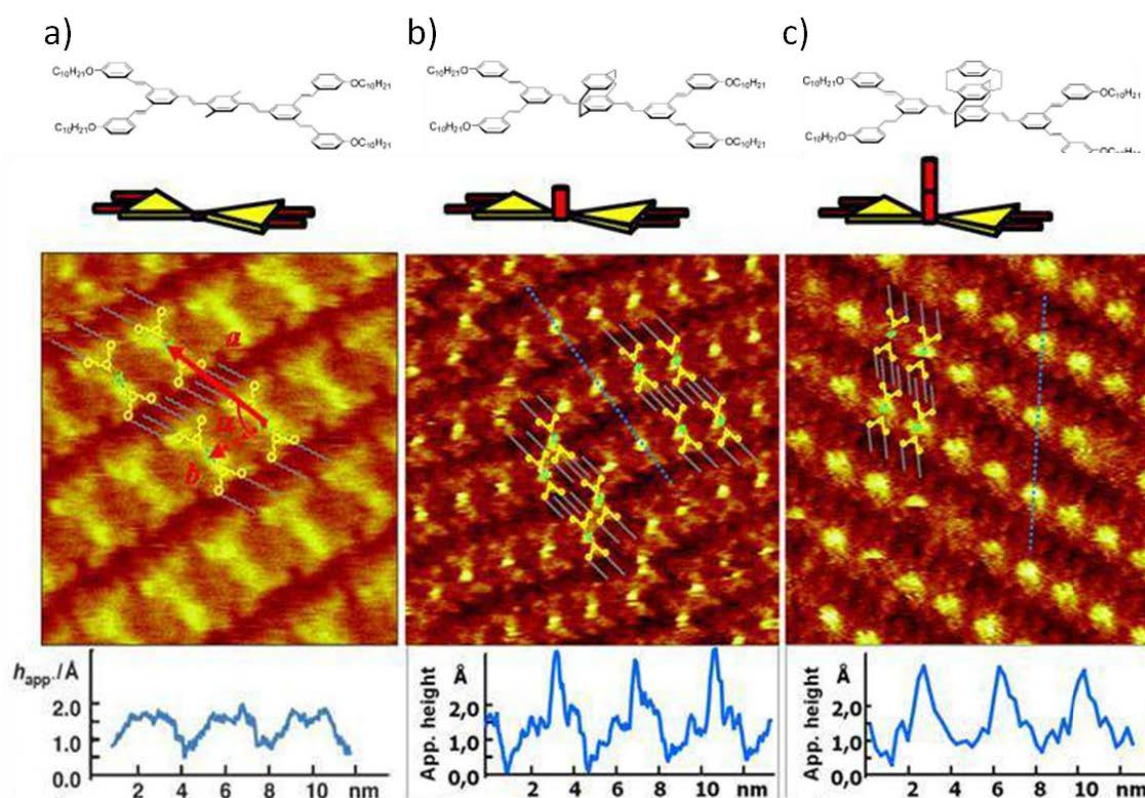


Figure 1. 37 – Structure chimique, modèles associés, images STM et hauteurs apparentes le long d'un assemblage linéaire (ligne bleue en pointillés sur les images STM) de la molécule bifonctionnelle : a) Sans cyclophanes ; b) Avec un cyclophane ; c) Avec deux cyclophanes. Les images STM ont été obtenues à l'interface phényloctane/HOPG. Conditions : a) $c \approx 10^{-4}$ M ($V = -1550$ mV, $I = 55$ pA, $12 \times 12 \text{ nm}^2$) ; b) $c \approx 10^{-2}$ M ($V = -950$ mV, $I = 12$ pA, $20 \times 20 \text{ nm}^2$) ; c) $c \approx 10^{-4}$ M ($V = 600$ mV, $I = 14$ pA, $19 \times 19 \text{ nm}^2$). D'après ⁹⁴.

De plus, ces paramètres de maille sont conservés même lorsque des groupements fonctionnels sont greffés sur le pilier (c'est-à-dire sur le cycle aromatique supérieur du cyclophane), ceci, même lorsque ces groupements sont volumineux, comme par exemple avec des oligothiophènes substitués par des chaînes octyles¹¹¹ (Figure 1. 38).

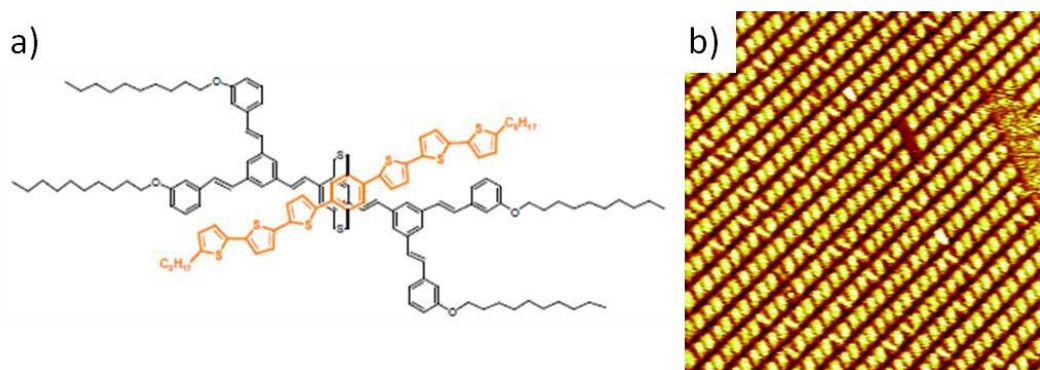


Figure 1. 38 – a) Structure chimique du tecton Janus avec un polythiophène à l'étage ; b) Image STM de l'auto-assemblage de ce tecton à l'interface phényloctane/HOPG ($V = -1140$ mV, $I = 7$ pA, 56×56 nm²). D'après ¹¹¹.

A la vue de la structure linéaire de cet étage, l'absence d'encombrement stérique s'explique par un positionnement parallèle des polythiophènes les uns par rapport aux autres. D'autres molécules telles que des dérivés de porphyrine ou de fullerènes ont ainsi été greffées sur le tecton Janus, sans effet non plus sur les paramètres de maille lors de son auto-assemblage.

Ainsi, plus récemment cette stratégie a été appliquée à la conception de tectons Janus présentant différents groupements fonctionnels au niveau supérieur¹¹² (Figure 1. 39). Ces études ont prouvé que le tecton Janus peut servir à fonctionnaliser de façon non-covalente des surfaces d'HOPG par de nombreux groupements fonctionnels.

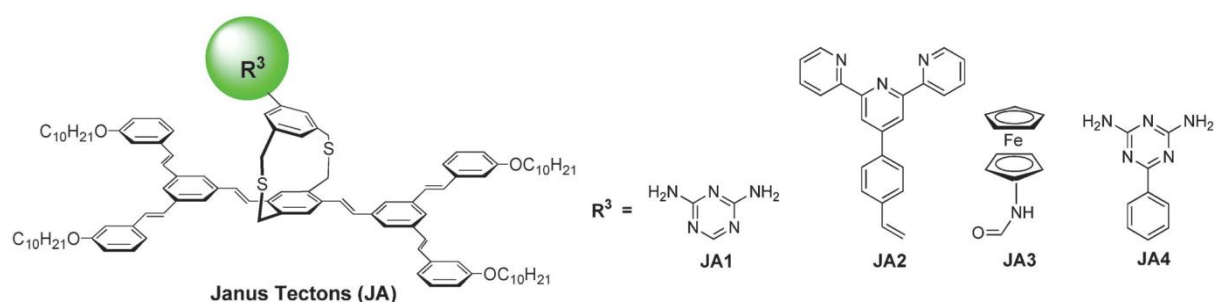


Figure 1. 39 – Structure chimique d'un tecton Janus pouvant présenter différents groupements fonctionnels sur sa face supérieure. D'après ¹¹².

Pour résumer, les auto-assemblages présentés dans cette partie tendent à découpler une molécule ou un groupement fonctionnel de la surface. Cela permet davantage de liberté dans la fonctionnalisation de surface et ainsi les fonctions

chimiques n'étant pas engagées dans des interactions molécule-molécule ou molécule-substrat, elles resteraient disponibles pour interagir avec des nanoparticules par exemple. En effet, parmi les stratégies étudiées, rares sont les systèmes auto-assemblés possédant des fonctions d'accrochage régulièrement réparties. Néanmoins, les tectons Janus en font partie puisqu'ils peuvent servir à fonctionnaliser de façon non-covalente des surfaces d'HOPG par divers groupements fonctionnels.

1.5. Conclusion sur les auto-assemblages supramoléculaires sur surface

Pour conclure sur cette partie, lors de la conception de réseaux auto-assemblés supramoléculaires il est important de maîtriser différents paramètres, non seulement la géométrie des tectons, car la moindre variation de leur structure peut potentiellement influencer leur organisation sur surface, mais aussi le choix du substrat, le solvant, la concentration ou la température, qui peuvent avoir une grande influence sur l'organisation obtenue.

Grâce à ces auto-assemblages, il est possible d'obtenir des réseaux nanoporeux sur surface, qui dans certains cas peuvent conduire à des systèmes hôte-invités. De plus, des auto-assemblages peuvent permettre une fonctionnalisation de la surface, grâce à des stratégies permettant de découpler de la surface des groupements fonctionnels, ces auto-assemblages sont dits « pseudo-3D ».

Dans ce contexte, l'équipe du Pr. Attias a développé des concepts originaux, à savoir la fonction « Clip moléculaire », qui permet de prédire la topologie d'auto-assemblages sur HOPG, puis le « tecton Janus », qui permet de fonctionnaliser de façon non-covalente des surfaces d'HOPG par de nombreux groupements fonctionnels, sans perturber l'auto-assemblage du tecton. Ce savoir-faire est le point de départ de cette thèse et sera utilisé pour faciliter l'auto-assemblage dirigé de nanoparticules *via* des réseaux nanoporeux auto-assemblés sur HOPG.

En effet, même si de nombreuses études se sont intéressées à l'insertion de molécules organiques dans un réseau nanoporeux, il n'existe pas d'exemple sur

l'insertion de nanoparticules inorganiques dans ces réseaux. Pourtant l'auto-assemblage sur surface de nanoparticules est également étudié, mais celui-ci n'est jamais conditionné par un réseau organique nanoporeux. Or l'utilisation d'un réseau nanoporeux pourrait permettre de contrôler plus précisément l'organisation des nanoparticules (distance entre les nanoparticules, type de réseau formé) et ainsi moduler les propriétés des réseaux bidimensionnels de nanoparticules.

2. Auto-assemblages bidimensionnels de nanoparticules inorganiques

Après avoir présenté des exemples d'auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces et notamment les stratégies « hôtes-invités », nous allons maintenant résumer l'état de l'art concernant les différentes stratégies développées pour tenter d'organiser des nanoparticules sur une surface.

2.1. Généralités sur les nanoparticules

Les nanoparticules inorganiques (métaux, oxydes...) sont des particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 100 nm et sont constituées d'un cœur inorganique, généralement entouré de ligands adsorbés (chimisorbés ou physisorbés) sur la surface du cœur lorsque les nanoparticules sont obtenues par voie chimique. Nous nous intéresserons par la suite aux nanoparticules métalliques.

Les nanoparticules métalliques sont très intéressantes dans le domaine des nanotechnologies. En effet elles possèdent des propriétés électroniques et optiques attractives dues à leurs dimensions¹¹³ et peuvent être facilement synthétisées à partir de nombreux matériaux¹¹⁴. Ces deux dernières décennies leur organisation sur surface a été étudiée, afin de concevoir des interfaces fonctionnelles^{115,116}. Leur utilisation peut permettre de réduire la taille des composants optoelectroniques et photoélectroniques¹¹⁷, les auto-assemblages de nanoparticules peuvent également être utilisés dans les capteurs¹¹⁸ et le stockage de données¹¹⁹.

Concernant les ligands entourant les nanoparticules, ceux-ci servent principalement à les stabiliser après synthèse, afin d'éviter l'aggrégation de leurs cœurs métalliques. Il s'agit le plus souvent de molécules organiques, constituées d'une chaîne carbonée (linéaire ou non) comportant en général entre six et vingt atomes de carbone et d'une tête fonctionnalisée (thiol, amine, acide carboxylique...). *Via* la tête fonctionnalisée, il y a une adsorption de la molécule sur la nanoparticule : selon le métal et la molécule, il y aura une chimisorption (par exemple l'or avec des alkylthiols^{120,121}, ou le cobalt avec des acides carboxyliques¹²²) ou une physisorption (par exemple le platine avec les alkylamines¹²³). Quant à la partie carbonée, elle permet de solubiliser et de stabiliser les nanoparticules en solution dans un solvant organique plus ou moins volatil, ce qui favorise l'obtention d'auto-assemblages lorsque les nanoparticules sont homogènes en tailles et en forme. Lors de ce processus d'auto-organisation sur substrat les ligands entourant les nanoparticules permettent de stabiliser l'assemblage et d'assurer sa régularité à longue distance. Le niveau d'organisation ainsi que la périodicité du réseau 2D et 3D de nanoparticules peuvent être modulés dans une certaine mesure en modifiant la quantité ou la longueur des chaînes alkyles¹²⁴.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif final est de contrôler l'organisation de nanoparticules spécifiques, à savoir magnétiques tout en minimisant les interactions dipolaires entre nanoparticules. Cela complique le problème, car s'il est intéressant de maximiser le nombre de nanoparticules magnétiques sur la surface du support utilisé, il est toutefois crucial de respecter une distance minimale entre ces nanoparticules. En effet, si la distance est trop faible (de l'ordre du nanomètre), les interactions magnétiques entre les nanoparticules deviennent trop importantes, ce qui ne permet plus de stocker une information sur une particule unique du réseau. Or la plupart des ligands utilisés pour stabiliser les nanoparticules et assurer un auto-assemblage régulier ne permettent pas un bon contrôle de la distance interparticules. Par ailleurs, il est important d'avoir une faible dispersion en taille des nanoparticules pour avoir une bonne organisation mais aussi des propriétés magnétiques homogènes.

Nous n'en diront pas plus sur les nanoparticules et les problématiques liées au magnétisme, renvoyant les personnes intéressées aux travaux de thèse de Farid Kameche²⁶, menés en parallèle de cette thèse.

2.2. Auto-assemblages de nanoparticules déposées sur un substrat

Si l'on veut développer des applications basées sur l'utilisation d'assemblages de nanoparticules, tel que l'enregistrement magnétique hautes densités, il est nécessaire que les nanoparticules soient correctement agencées dans un réseau périodique organisé à longue distance.

Comme pour l'auto-assemblage de molécules organiques sur surface, l'auto-assemblage de nanoparticules inorganiques est dû à des interactions spécifiques entre elles, telles que des interactions de van der Waals, mais peut aussi être influencé par l'environnement¹²⁵. L'auto-assemblage de nanoparticules sur surface peut être modulé, soit en modifiant chimiquement les nanoparticules (par exemple en faisant varier les ligands les entourant), soit en faisant varier les paramètres extérieurs (solvant, concentration, température...). Les avancées récentes dans ce domaine se sont concentrées sur la conception de nanoparticules ayant des interactions directionnelles, mais aussi sur l'amélioration de leur propriétés physiques, afin d'optimiser leurs interactions avec des champs électriques ou magnétiques¹¹⁶.

Les exemples présentés en Figure 1. 40 montrent des auto-assemblages bidimensionnels de nanoparticules inorganiques déposées en solution sur des grilles de microscope électronique à transmission (TEM). Ces auto-assemblages sont relativement réguliers sur des distances allant jusqu'à 100 nm.

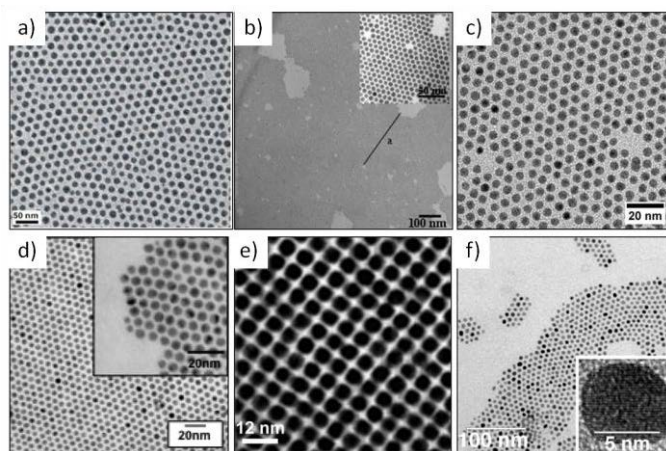


Figure 1. 40 – Images TEM de différents auto-assemblages sur surface de nanoparticules : a) AuPdPt entourées d'oleylamine¹²⁶ ; b) Co entourées d'acide dodécanoïque¹²² ; c) Ag entourées de décanethiol¹²⁷ ; d) Au entourées de dodecanethiol¹²⁸ ; e) FePt entourées d'acide hexanoïque et hexylamine¹¹⁹ ; f) CoPt₃ entourées d'acide oléïque et oleylamine¹²⁹.

Cependant dans la plupart des cas ces réseaux sont denses en nanoparticules. En effet, les interactions entre les nanoparticules dominant les interactions particules-substrat, l'auto-assemblage des nanoparticules mène alors à un recouvrement maximum de la surface. Or, par rapport à la problématique de cette thèse, qui est de tirer profit des propriétés intrinsèques de nanoparticules magnétiques, de tels réseaux denses mèneraient à des phénomènes magnétiques indésirables.

De plus, dans le cas de nanoparticules de taille inférieure à 3 nm, les interactions de van der Waals entre nanoparticules sont faibles, entraînant alors une auto-organisation sur surface faible, voire inexistante¹³⁰.

Pour remédier à ces problèmes et induire une meilleure organisation des nanoparticules, il est possible de diriger leur auto-assemblage *via* un réseau organique, lui-même auto-assemblé sur surface. Quelques exemples de tels systèmes sont reportés dans la littérature et vont être décrits.

2.3. Auto-assemblages de nanoparticules dirigés par un réseau organique

Des réseaux de nanoparticules peuvent être obtenus en employant des macromolécules comme substrat, telles que de l'ADN¹³¹ ou des polymères¹³². Mais si ces structures sont souvent utiles, elles sont complexes à synthétiser.

Un autre moyen d'obtenir des réseaux réguliers de nanoparticules sur de longues distances serait d'utiliser des auto-assemblages moléculaires sur surface pour guider l'assemblage des nanoparticules. Cependant, peu d'études ont été réalisées sur les auto-assemblages de nanoparticules sur des réseaux auto-assemblés organiques. Pourtant ces réseaux permettraient de diriger l'organisation des nanoparticules, afin de pouvoir contrôler leur position par rapport les unes par rapport aux autres.

En effet, en tirant profit du phénomène de « reconnaissance chimique », il pourrait être possible d'attirer les nanoparticules dans une position bien définie sur la surface. Ce phénomène est déjà très utilisé dans le domaine de la biologie, notamment

dans les capteurs biologiques¹³³. Il repose sur des interactions entre le composé cible (molécule, nanoparticule...) et le capteur : ces interactions sont généralement faibles, telles que des liaisons hydrogène ou des forces de van der Waals, ce qui permet une certaine mobilité de la cible par rapport au capteur. Cette stratégie a donc été étudiée pour diriger l'organisation de nanoparticules sur un réseau organique auto-assemblé sur surface.

Dans l'exemple illustré en Figure 1. 41 des nanoparticules d'or (Au_{55}) de 1,5 nm entourées par des ligands de 1-(8-mercaptopoctyl)-thymine (MOT) sont déposées en solution sur des SAMs de 8-(4,6-diaminol[1,3,5]triazin-2-yl)-octane-1-thiol (DTOT) chimisorbés sur $\text{Au}(111)$ ¹³⁴.

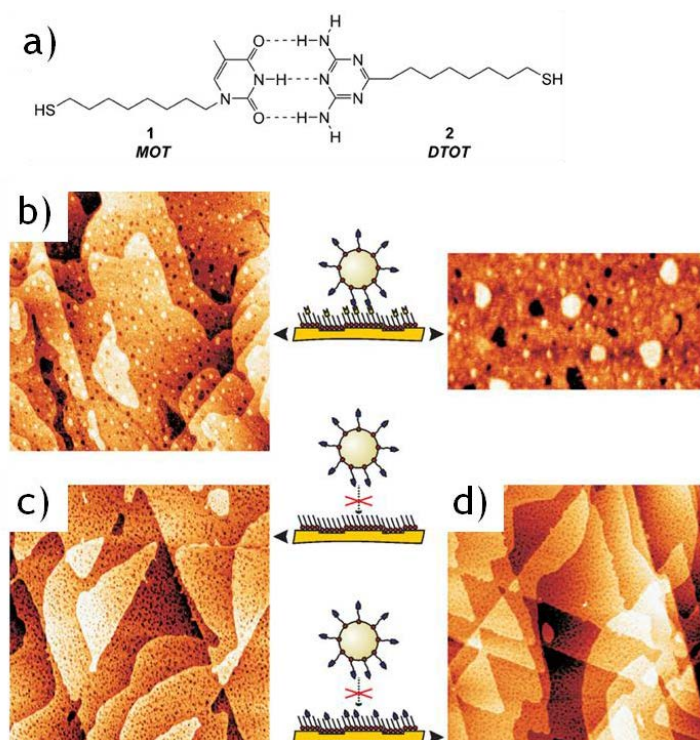


Figure 1. 41 – a) Structure chimique des molécules de MOT et DTOT ; b), c) et d) Images STM des SAMs après immersion dans une solution de nanoparticules d' Au_{55} -MOT (DMSO/Dioxane 2/8) ($V = 200 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ pA}$, $880 \times 880 \text{ nm}^2$) et schémas illustrant les interactions dans les réseaux (vues de profil) : b) SAMs de heptanethiol/DTOT (6/1) ; c) SAMs de heptanethiol ; d) SAMs de heptanethiol/MOT (6/1). D'après ¹³⁴.

Les SAMs présentent des fonctions triazines, qui peuvent interagir avec les fonctions thymines des nanoparticules, *via* trois liaisons hydrogène (Figure 1. 41 a)) ce qui permet de stabiliser les nanoparticules sur la surface. Cependant les nanoparticules

ne sont pas organisées de façon régulière sur la surface. Il est intéressant de noter que l'interaction entre les ligands des nanoparticules et les SAMs est primordiale pour stabiliser les nanoparticules. En effet des SAMs ne possédant pas de fonction triazine (Figure 1. 41 c)) ou possédant des fonctions thymine au lieu des fonctions triazines (Figure 1. 41 d)) ne peuvent pas créer de liaisons hydrogène avec les ligands des nanoparticules, et dans ces cas les nanoparticules ne sont pas observées.

Puisque les SAMs ne permettent pas de diriger l'organisation des nanoparticules sur une surface, une autre stratégie est l'utilisation des réseaux auto-assemblés supramoléculaires décrits en première partie de ce chapitre.

Un premier exemple illustré en Figure 1. 42 est l'ajout de nanoparticules d'or de 1 nm de diamètre fonctionnalisées par des ligands alkylacides sur un auto-assemblage d'un dérivé de dialkoxyanthracène présentant des groupements acide carboxylique à sa surface, tirant profit des interactions ioniques avec des ions Cu^{2+} en solution dans l'éthanol¹³⁵.

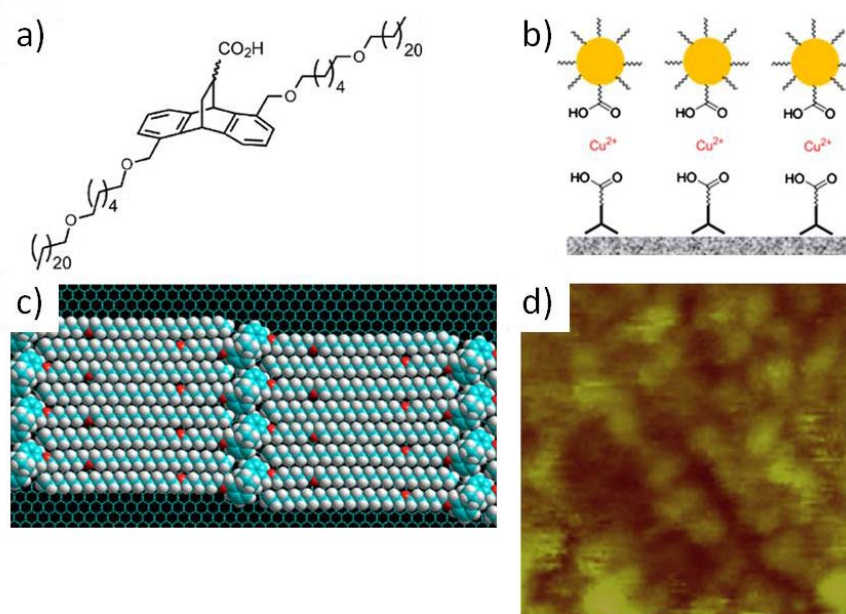


Figure 1. 42 – a) Structure chimique du dérivé de dialkoxyanthracène ; b) Schéma illustrant les interactions entre les nanoparticules et le réseau organique (vue de profil) ; c) Modèle d'auto-assemblage du dérivé de dialkoxyanthracène sur HOPG ; d) Image STM de l'ajout des nanoparticules au réseau organique à l'interface $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,2M/HOPG ($V = 1200$ mV, $I = 35$ pA, $30 \times 30 \text{ nm}^2$). D'après ¹³⁵.

Les réseaux de nanoparticules sont alors plutôt denses, cependant l'organisation des nanoparticules sur la surface n'est pas très régulière (Figure 1. 42 d)). De plus, les

interactions entre les ions Cu^{2+} et les groupements carboxyliques mènent à la formation de plusieurs couches de molécules organiques, ainsi qu'à l'agrégation des nanoparticules.

D'autres études ont rapporté l'assemblage de nanoparticules d'or sur des auto-assemblages d'acides gras¹³⁶ ainsi que l'assemblage de nanoparticules de nickel sur des auto-assemblages d'alcanes et de thioalcanes¹³⁷, mais encore une fois il n'y a pas d'organisation régulière des nanoparticules sur la surface.

Un autre exemple intéressant est le dépôt de nanoparticules d'or de 2 nm de diamètre et ne possédant pas de ligands, sur un réseau constitué d'acide 10,12-nonacosadiynoïque auto-assemblé en un réseau linéaire sur MoS_2 (Figure 1. 43 a)). Les nanoparticules sont ensuite déposées en solution sur cette surface, puis auto-assemblées par évaporation sous ultra-vide¹³⁸.

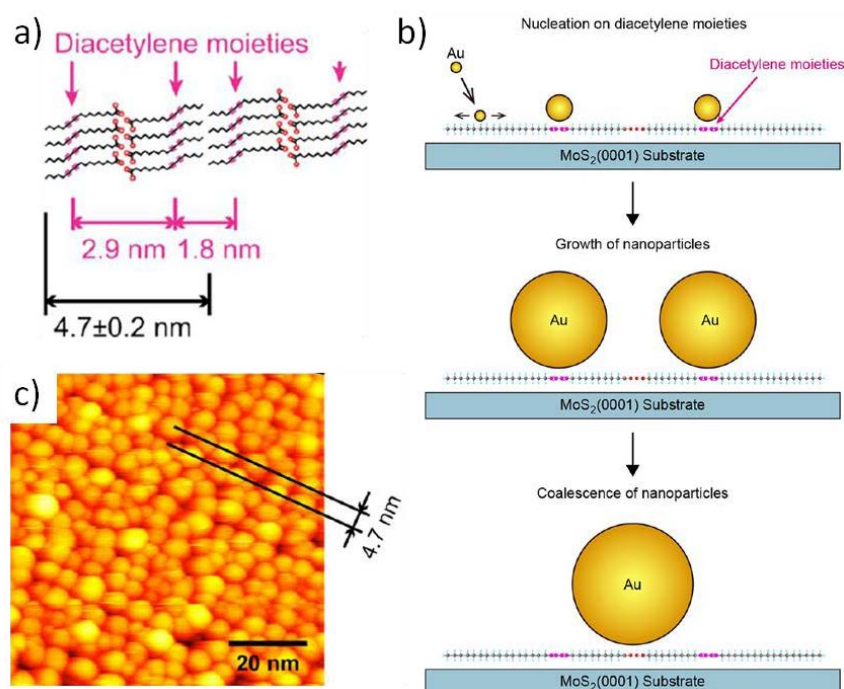


Figure 1. 43 – a) Modèle d'auto-assemblage de l'acide 10,12-nonacosadiynoïque ; b) Schéma illustrant l'ajout de nanoparticules d'or sur le réseau organique ; c) Image STM de l'ajout des nanoparticules d'or au réseau à l'interface air/ MoS_2 ($V = 1200$ mV, $I = 35$ pA). D'après ¹³⁸.

Le réseau obtenu est dense en nanoparticules et un arrangement linéaire est observé (Figure 1. 43 c)). La distance entre deux rangées de nanoparticules correspond

à la distance latérale entre deux molécules du réseau organique, c'est donc bien le réseau organique qui semble diriger l'organisation des nanoparticules. Cependant, les nanoparticules observées sur le réseau (Figure 1. 43 c)) sont plus grandes (4,7 nm) que leur taille initiale (2 nm) car sur la surface celles-ci coalescent, dû à l'absence de ligands stabilisants (Figure 1. 43 b)).

Afin de valider ces observations, les auteurs ont comparé ce résultat avec le dépôt des mêmes nanoparticules sur une surface de MoS₂ sans réseau organique d'une part, et leur dépôt sur un réseau formé par l'auto-assemblage d'acide stéarique (acide carboxylique possédant une chaîne alkyle de dix-huit carbones) d'autre part. Ainsi ils ont montré que non seulement le réseau organique dirige bien l'organisation des nanoparticules puisque dans le cas du dépôt sur MoS₂ aucune organisation des nanoparticules n'est observée, mais aussi que la présence des fonctions alcynes est primordiale puisque la même expérience réalisée avec le réseau d'acide stéarique mène également à un réseau désordonné en nanoparticules.

Cette étude fait apparaître une possibilité d'induire une auto-organisation des nanoparticules sans utiliser la reconnaissance chimique mais plutôt la différence d'énergie de surface. La différence entre ces deux concepts réside principalement dans le type d'interactions mises en jeu. Dans la reconnaissance chimique, ce sont des atomes spécifiques qui vont interagir avec d'autres atomes spécifiques d'une surface. En revanche, l'énergie de surface est un phénomène de surface qui fait intervenir des forces attractives, mais qui sont souvent d'intensités plus faibles encore que les liaisons hydrogène par exemple. Dans le cas des nanoparticules d'or sur le réseau d'acide 10,12-nonacosadiynoïque, il y a une attraction plus forte sur les fonctions alcynes que sur le squelette carboné.

Cependant, cette étude montre également que l'utilisation de nanoparticules ne portant pas de ligands entraîne une coalescence de celles-ci sur la surface. Il est donc important de travailler avec des nanoparticules stabilisées par des ligands, qui sont obtenues expérimentalement par voie chimique, procédé qui a également l'avantage d'entraîner une dispersité en taille plus faible.

Enfin, des travaux récents ont mené à l'organisation régulière en deux dimensions de nanoparticules d'or de 1,9 nm de diamètre, entourées de ligands dodécaneethiols sur un réseau auto-assemblé de didécyloxybenzène¹³⁹ (Figure 1. 44). Ces molécules s'auto-assemblent à l'interface tétradécane/HOPG en un réseau linéaire, *via* l'interdigitation de leurs chaînes alkoxy. Une solution de nanoparticules dans le tétradécane est ensuite ajoutée au réseau organique et celles-ci sont adsorbées grâce à des interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles des ligands des nanoparticules et celles du réseau.

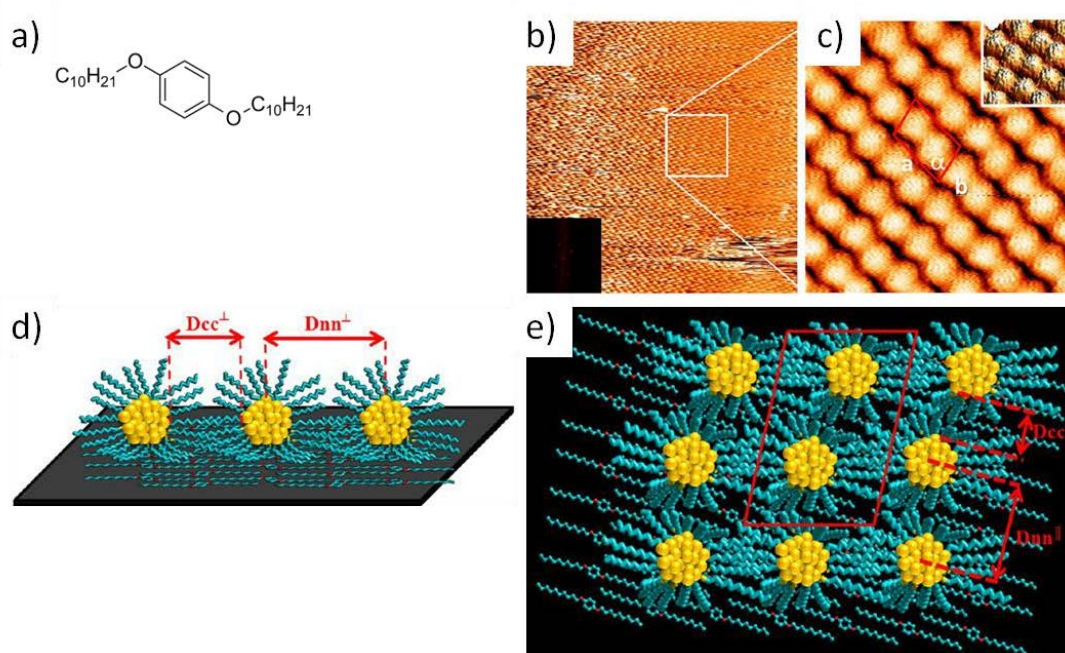


Figure 1. 44 - a) Structure chimique du didécyloxybenzène ; b), c) Images STM de l'ajout des nanoparticules d'or au réseau auto-assemblé de didécyloxybenzène à l'interface tétradécane/HOPG ($V = 500$ mV, $I = 100$ pA) : b) $72,5 \times 72,5$ nm² ; c) 25×25 nm², $a = 6,10$ nm, $b = 3,9$ nm, $\alpha = 73^\circ$; d), e) Schémas illustrant l'assemblage des nanoparticules sur le réseau de didécyloxybenzène, Dcc et Dnn sont les distances entre les nanoparticules (centre à centre et cœur à cœur respectivement), Dcc = 1,2 nm et Dnn = 3,1 nm : d) Vue de profil; e) Vue de dessus. D'après ¹³⁹.

Le réseau de nanoparticules formé est linéaire et moins dense que les réseaux hexagonaux souvent observés lorsque des nanoparticules sont déposées directement sur HOPG. En effet les positions des nanoparticules étant guidées par le réseau organique, celles-ci sont plus espacées que lorsque leur position est guidée uniquement par les interactions inter-particulaires. Plus précisément, les cœurs métalliques des nanoparticules sont en interaction avec les cœurs aromatiques du réseau organique et les chaînes alkyles des ligands des nanoparticules sont en interaction avec les chaînes

alkyles du réseau organique. Enfin, le réseau de nanoparticules est régulier sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres.

Ainsi, tout comme dans l'étude précédente, ce sont les énergies de surface qui sont mises en jeu. Ces deux études montrent qu'il y a donc une interaction non négligeable entre l'or et les groupements aromatiques ou les chaînes aliphatiques insaturées.

De plus, ce dernier exemple est le seul actuellement qui prouve qu'il est possible de guider l'auto-assemblage de nanoparticules inorganiques en un réseau régulier sur longue distance (au moins 100 nm²) grâce à l'utilisation d'un auto-assemblage moléculaire.

Pour résumer ces différents exemples d'organisation de nanoparticules sur surface *via* un réseau organique montrent bien l'importance des interactions entre le réseau organique et les nanoparticules. Ces interactions sont importantes non seulement pour stabiliser les nanoparticules sur la surface, mais elles déterminent également leur position.

2.4. Conclusion sur les auto-assemblages de nanoparticules

Cette étude bibliographique a mis en évidence qu'il existe peu de réseaux bidimensionnels de nanoparticules inorganiques formés par dépôt sur un réseau organique auto-assemblé sur substrat.

De plus, dans la majorité des cas il est assez difficile d'obtenir une organisation régulière des nanoparticules. En effet, il y a compétition entre plusieurs interactions : interactions entre les nanoparticules et le réseau organique, mais aussi interactions des nanoparticules entre elles. Si les interactions des nanoparticules avec le réseau organique sont trop faibles, celles-ci se positionnent de façon aléatoire sur le réseau et si les interactions entre les nanoparticules prédominent, un réseau dense en nanoparticules est formé.

Dans ce contexte l'utilisation d'un réseau organique nanoporeux pour stabiliser les nanoparticules dans des positions précises semble attractif car ces réseaux ont déjà prouvé leur efficacité à piéger diverses molécules invitées dans leurs cavités.

A présent, la dernière partie de ce chapitre va être consacrée à l'outil utilisé pour caractériser les auto-assemblages supramoléculaires sur surface et certains réseaux de nanoparticules : le STM.

3. La microscopie à effet tunnel : STM

Afin d'imager les réseaux décrits jusque là, différents types de microscopies existent. Comme ces réseaux présentent des motifs de l'ordre du nanomètre, il faut des microscopies ayant une résolution nanométrique. Parmi celles-ci, les microscopies de champ proche exploitent les interactions entre la matière et une pointe sonde, et permettent de visualiser la surface des matériaux à l'échelle nanométrique. Ces microscopies regroupent principalement la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM).

La STM est la technique la plus couramment utilisée pour caractériser les auto-assemblages supramoléculaires sur surfaces. Si la première observation de l'effet tunnel date de 1958, le premier microscope à effet tunnel n'a été mis au point qu'en 1982 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer¹³, qui reçurent le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Elle permet d'imager des surfaces conductrices ou semi-conductrices. Ainsi, les images obtenues par STM permettent de caractériser les réseaux de molécules sur substrat avec une précision de quelques Angströms.

En pratique, une pointe métallique est approchée au voisinage d'une surface métallique ou semi-conductrice. A une distance très faible (<1 nm), un courant tunnel s'établit entre l'échantillon et la pointe. Le principe de l'effet tunnel et du fonctionnement du STM sont résumés en annexe.

3.1. Analyses STM à l'interface liquide/solide

Il existe deux environnements de travail différents pour l'étude d'échantillons par STM : sous ultravide (Ultra-High Vacuum, UHV) et à l'interface liquide/solide.

En fait, la STM fut originellement développée dans des systèmes UHV pour l'étude de surfaces cristallines, notamment la face 7x7 du silicium¹⁴⁰. Cette technique a ensuite été appliquée aux molécules adsorbées en surface. Elle consiste alors à déposer par évaporation/sublimation puis à observer des molécules sous ultravide (typiquement 10^{-10} bar). Les auto-assemblages réalisés sous UHV sont très stables et permettent donc une très bonne résolution d'imagerie. De plus, les échantillons sont préparés *in situ* ce qui exclut toute pollution de la surface et permet l'utilisation d'autres substrats que ceux utilisés à l'air, tel que le cuivre par exemple. Cependant la microscopie à effet tunnel sous ultravide comporte certaines limitations. La première est l'étape d'évaporation/sublimation, celle-ci ne convenant pas aux composés dont la masse est trop importante ou se dégradant à la chaleur. La seconde est le temps de mise en œuvre d'une expérience très important, qui peut atteindre quelques heures voire quelques jours du fait que les expériences ont lieu dans une enceinte ultravide.

Or, en théorie, tout autre isolant que le vide peut convenir à une expérience de STM. C'est pourquoi la STM à l'interface liquide/solide dans les conditions de température et de pression ambiantes constitue une alternative intéressante^{50,141,142} et va être utilisée dans cette thèse.

3.1.1. Description générale du dispositif

Dans des conditions de températures et pressions ambiantes, le STM à l'interface liquide/solide présente des caractéristiques spécifiques :

- D'un point de vue pratique la totalité du STM est directement à l'air, à l'exception de l'extrémité de la pointe et de l'échantillon qui sont immergés dans une goutte de solution. Dans ces conditions, changer de pointe ou d'échantillon ne prend que quelques minutes.

- Le solvant agit également comme une barrière entre l'air et la surface de l'échantillon, ce qui la préserve des contaminations atmosphériques (CO_2 , H_2O , SO_2 , H_2S ...). On peut ainsi travailler dans différents solvants afin de faire des études comparatives sur leurs interactions avec les molécules.
- L'interface liquide/solide permet également la réalisation d'expériences permettant l'étude de dynamiques d'échange des molécules étudiées, entre la surface et un liquide.

Le schéma d'une expérience de STM à l'interface liquide/solide est présenté en Figure 1. 45. Les molécules étudiées sont dispersées dans une goutte de solvant (5 à 10 μL) déposée sur le substrat choisi. La pointe du STM est alors immergée dans cette goutte et balaye la surface dans les conditions ambiantes, la jonction tunnel est donc immergée dans le solvant. Des expériences en fonction de la température sont également possibles en raison de la présence d'un porte-échantillon contenant un module Peltier sur l'appareil utilisé lors de cette thèse.

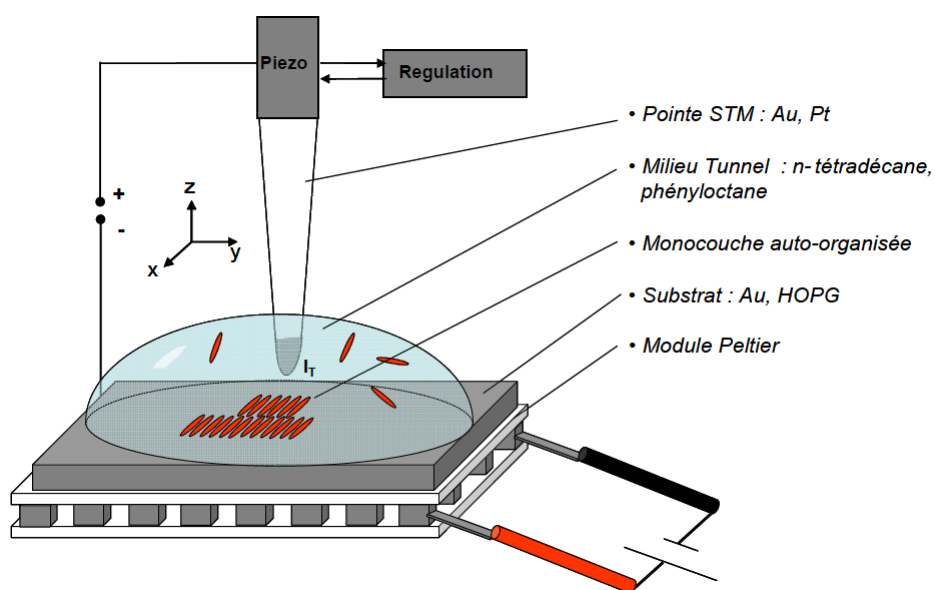


Figure 1. 45 – Schéma du STM à l'interface liquide/solide.

La monocouche ainsi obtenue s'explique alors par un équilibre entre les molécules dans la solution et à la surface (équilibre cinétique et thermodynamique), cet échange dynamique entre molécules adsorbées et dissoutes autorisant la réparation des défauts des monocouches.

Cependant cette technique présente aussi quelques restrictions. Les résolutions des images obtenues restent inférieures à celles atteignables en UHV. De plus, le choix du solvant peut influencer l'auto-assemblage des molécules étudiées (Figure 1. 2) et celui-ci peut se co-adsorber (Figure 1. 3) ce qui rend les images parfois difficiles à interpréter. Enfin, les paramètres de température, de concentration sont importants à contrôler également, tel que cela a été vu dans la première partie de ce chapitre. De plus, la surface et la pointe doivent répondre à certains critères.

3.1.2. Conditions expérimentales importantes à contrôler

La pointe STM

La pointe, comme la surface, doit être conductrice et stable dans les conditions de l'expérience (température, pression, atmosphère). La pointe métallique (W, Pt, Au, ...) joue le rôle de sonde locale du courant tunnel et constitue une mesure de la densité électronique. Celle-ci, positionnée à quelques Angströms de la surface, est portée à un potentiel positif (ou négatif) de quelques volts par rapport à la surface de l'échantillon afin de sonder les états pleins (ou vides) de l'échantillon. De plus, la résolution latérale de l'image STM obtenue est déterminée par le diamètre de l'extrémité de la pointe. Pour obtenir une résolution atomique, il faut donc que la pointe soit terminée par un atome affleurant.

Choix du solvant

Certains critères relatifs au solvant doivent être remplis. En effet, pour obtenir des monocouches, les molécules doivent obligatoirement être dissoutes afin d'éviter des phénomènes d'agrégation mais le pouvoir solvatant du solvant ne doit pas être trop important pour ne pas supprimer l'adsorption des composés sur la surface. En terme énergétique, cela se traduit par la relation :

$$E_{\text{molécule-substrat}} > E_{\text{molécule-solvant}} > E_{\text{molécule-molécule}}$$

Le solvant doit également satisfaire les critères suivants :

- Etre peu polaire afin d'éviter toute conduction ionique (il est toutefois possible de faire des études par STM dans des solvants conducteurs à condition d'isoler la pointe et de n'en laisser affleurer que l'apex).
- Etre peu volatile pour que la goutte ne s'évapore pas et que la concentration de l'échantillon puisse rester constante lors de la mesure.
- Etre suffisamment visqueux afin que la goutte reste localisée sur la surface.
- Avoir une bonne rigidité diélectrique afin de pouvoir appliquer une polarisation de l'ordre du volt ou au-delà sans provoquer de décharge.
- Etre inerte chimiquement pour ne pas réagir avec les molécules étudiées, ni avec le substrat.

Au cours de cette thèse, le solvant utilisé en STM à l'interface liquide/solide est le phényloctane, celui-ci répondant à l'ensemble de ces critères (notamment une température d'ébullition de 261°C et une viscosité à 20°C de 2,60 cp). De plus, celui-ci a été choisi car il a été montré que d'autres solvants apolaires, tels que le décane ou le tétradécane, perturbaient la formation des réseaux organiques formés par l'auto-assemblage de molécules portant des fonctions « Clip moléculaires », notamment à cause de la coadsorption de ces solvants sur le substrat d'HOPG.

Choix du substrat

La préparation à l'air des surfaces avant leur étude en STM impose des conditions sur la nature des substrats utilisés. Ceux-ci doivent être :

- Au moins un peu conducteurs électriques.
- Atomiquement plans sur des surfaces importantes pour obtenir des auto-assemblages supramoléculaires sur surface réguliers.
- Inertes chimiquement (notamment non-oxydables) à l'air afin d'éviter toute modification de surface non liée à la présence des molécules organiques étudiées.

En pratique, seuls quelques substrats satisfont à ces critères, notamment le graphite HOPG, l'or Au(111), le bisulfure de Molybdène (MoS₂) et l'hexaborure de lanthane LaB₆.

Le choix de la surface est ensuite déterminé soit par les propriétés particulières du substrat, soit par ses caractéristiques structurales, susceptibles de guider la physisorption des briques moléculaires. Par exemple, sur le graphite HOPG, un substrat semi-métallique, les alcanes linéaires s'adsorbent en épitaxie⁵³, menant à la formation de lamelles stables et compactes, c'est pourquoi il a été choisi pendant cette thèse. Ce substrat est donc décrit plus en détail ci-après.

Le graphite est une forme thermodynamiquement stable du carbone. Sa structure est constituée de feuillets d'atomes de carbones hybridés sp^2 (graphène) qui forment un réseau hexagonal dont les caractéristiques sont données en Figure 1. 46. Chaque atome est lié de manière covalente à 3 autres atomes de carbones (sp^2). De plus, certains électrons sont impliqués dans des liaisons π , ce qui induit une forte mobilité de ces électrons. Cela explique la bonne conductivité du graphite et donc son utilisation en STM. Les différents feuillets de graphène sont empilés les uns au dessus des autres et séparés d'une distance de 3,35 Å. Les atomes de carbone au sein des feuillets adoptent un arrangement en nid d'abeille et sont séparés d'une distance de 1,42 Å. Un feuillet sur deux est translaté latéralement de 1,42 Å. A la surface de l'échantillon, les atomes de carbones ne sont donc pas tous équivalents, comme le montre la Figure 1. 46 a). Les atomes de type A sont situés exactement à la verticale d'un atome de carbone de la couche inférieure, alors que les atomes de type B coïncident avec le centre d'un hexagone de la couche inférieure. Cette inéquivalence est retrouvée sur les images STM (Figure 1. 46 b)).

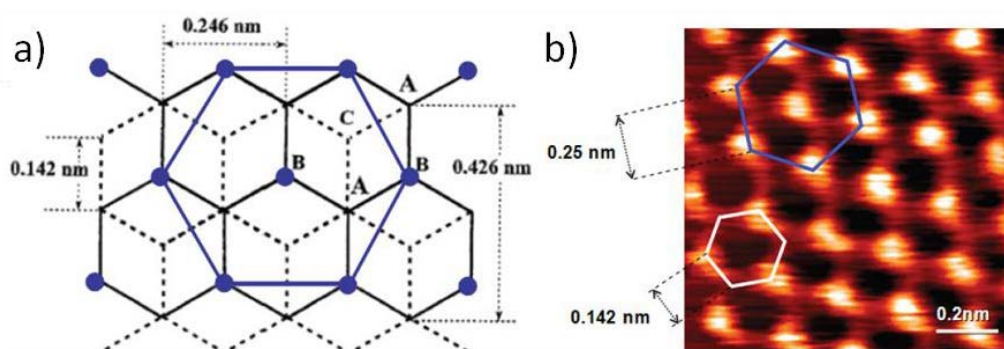


Figure 1. 46 – a) Modèle représentant la superposition des deux dernières couches du graphite HOPG (trait plein la couche supérieure, et pointillé la couche inférieure). Les atomes de type B sont marqués en bleu ; b) Image STM du graphite HOPG, où les atomes de type B apparaissent intensément en blanc, et où les atomes de type A apparaissent moins intensément, en rouge (V = 100 mV, I = 100 pA). D'après ⁹¹.

Cet exemple du graphite reflète ainsi bien la différence entre une image topographique (qui ne ferait pas de distinction entre les atomes de types A et B) et l'image STM obtenue.

Expérimentalement, le substrat de graphite HOPG se présente sous forme d'échantillons carrés de 5 mm de côté et de 2 mm d'épaisseur. L'un des avantages de la structure du graphite est la possibilité de séparer les feuillets par clivage. En effet, l'échantillon est clivé avant chaque expérience à l'aide d'un ruban adhésif afin d'obtenir une surface propre, exempte de tout dépôt, comportant des terrasses pouvant atteindre le micron carré. De plus, il est ainsi possible d'utiliser le même substrat plusieurs fois de suite en le clivant avant chaque nouvelle expérience. C'est un avantage qui n'est pas présent pour d'autres substrats tels que le ruthénium ou l'or, qui sont au passage bien plus chers que le graphite.

Exploitation des images

L'interprétation des images STM est parfois délicate en raison des multiples paramètres physiques intervenant dans l'expression du courant tunnel. Ainsi, de nombreux artefacts peuvent intervenir lors de l'observation et fausser les interprétations¹⁴³.

En voici quelques exemples : les artefacts de bruit (mécanique ou électronique), les défauts de la pointe (pointes multiples par exemple), la dérive thermique, le phénomène de Moiré¹⁴⁴ (superposition de deux réseaux périodiques en léger décalage angulaire conduisant pour le graphite à l'observation de superstructures hexagonales).

Il faut donc être prudent dans les interprétations des images STM obtenues et systématiquement s'assurer lors des observations que les images enregistrées ne sont pas perturbées par l'un de ces artefacts, et le corriger si possible (par exemple dans le cas de la dérive thermique).

3.2. Les autres microscopies permettant l'imagerie des nanoparticules

Cependant si la STM est une technique de microscopie idéale pour observer des réseaux auto-assemblés composés de molécules organiques, il n'est pas aussi évident d'observer des nanoparticules inorganiques. En effet en STM seules les surfaces conductrices ou semi-conductrices sont observées, or les nanoparticules peuvent être entourées d'un ligand isolant. Bien qu'indispensables pour stabiliser les nanoparticules, ces ligands isolants peuvent donc nuire à la visualisation par STM des nanoparticules. Les limitations éventuelles rencontrées en STM pour imager les nanoparticules peuvent être contournées en utilisant d'autres microscopies, telles que des microscopies électroniques.

En effet, les microscopes électroniques fonctionnent de manière semblable à un microscope optique : un faisceau lumineux traverse un ensemble de lentilles et illumine l'échantillon étudié. Si celui-ci est assez fin, il est possible de l'observer en transmission. Dans le cas contraire, une analyse de surface par réflexion est réalisée. Ces deux concepts, ainsi que la possibilité d'utiliser un faisceau d'électrons ont conduit à la réalisation de deux types de microscopes électroniques : le Microscope Électronique à Transmission (MET) et le Microscope Électronique à Balayage (MEB). Ces microscopes peuvent être utilisés pour caractériser des nanoparticules. Bien qu'il y ait des similitudes dans les différents composants de ces deux microscopes, un MEB et un MET ne fonctionnent pas de la même manière. Contrairement au MET où l'on a une image directe de l'objet, le MEB ne permet qu'une reconstitution de la surface (cartographie de l'échantillon et/ou détermination de la composition chimique d'une surface donnée). Les observations en MET se font souvent sur des grilles de cuivre recouvertes de carbone amorphe, mais il est possible d'utiliser des grilles recouverte de feuillets de graphène, qui est cristallin.

Ces microscopies électroniques sont tout à fait appropriées pour observer les nanoparticules mais pas la matrice organique à cause de sa nature chimique trop proche de celle du graphite. De plus, la tension de travail est très élevée et il n'est pas impossible de dégrader les molécules organiques. Il semble alors délicat d'observer l'effet du tamis sur l'organisation des nano-objets.

Conclusion

Le développement des techniques « top-down » et « bottom-up » a permis à la vision proposée par Richard Feynman en 1959 dans son célèbre discours « There is Plenty of Room at the Bottom » ("Plenty of Room at the Bottom" Presentation to American Physical Society, December 29, 1959) de devenir une réalité. Déjà à cette époque, Feynman notait que le développement des sciences à l'échelle nanométrique passerait par la mise au point d'outils perfectionnés capables de visualiser le nanomonde, voir même d'intervenir directement pour le modifier. Inventée au début des années 80, la microscopie à effet tunnel, suivie de la microscopie à force atomique, qui ont valu à leurs inventeurs, G. Binnig et H. Rohrer, le prix Nobel de physique en 1986, ont permis d'atteindre ces deux objectifs.

Ainsi il est possible d'observer des surfaces structurées à l'échelle nanométrique, celles-ci pouvant être obtenues grâce à des auto-assemblages supramoléculaires sur surface (technique « bottom-up »). Ces réseaux auto-assemblés sont déjà bien étudiés, leur obtention nécessite de bien contrôler de nombreux paramètres, que ce soit les interactions des molécules auto-assemblées avec le substrat, les interactions intermoléculaires ou bien encore de nombreux autres critères (solvant, concentration, température...). De plus, ces paramètres peuvent permettre de moduler la morphologie des réseaux obtenus.

Cependant, cette étude bibliographique a mis en évidence qu'il existe peu de réseaux bidimensionnels de nanoparticules inorganiques dont l'organisation est dirigée par un réseau organique auto-assemblé sur substrat. De plus, l'organisation observée de ces nanoparticules est majoritairement irrégulière, en plus d'être difficile à caractériser.

Dans ce contexte, l'utilisation d'un réseau organique nanoporeux pour stabiliser les nanoparticules dans des positions précises reste un défi et serait très intéressant, ces réseaux ayant déjà prouvé leur efficacité à piéger des molécules organiques invitées dans leurs cavités. Par exemple, le piégeage de molécules planes, telles que du coronène, ou de molécules tridimensionnelles, telles que du fullerène, a déjà été observé dans de tels réseaux, c'est pourquoi cette stratégie semble envisageable pour le piégeage de

nanoparticules inorganiques. L'intérêt des réseaux nanoporeux réside également dans la possibilité de moduler la distance entre les cavités et leur taille. De plus, il a été vu que les réseaux nanoporeux sont sélectifs vis-à-vis des molécules invitées, ainsi seules les molécules dont la morphologie est compatible avec les cavités peuvent s'insérer. Cela pourrait permettre par la suite de moduler la position des nanoparticules et d'obtenir une discrimination en fonction de leur taille et ainsi de moduler les propriétés des réseaux bidimensionnels de nanoparticules.

Objectifs de thèse

Le but de cette thèse consiste à tirer profit de la stratégie des systèmes hôtes-invités pour piéger des nanoparticules dans les cavités d'un réseau nanoporeux formé par un auto-assemblage supramoléculaire sur surface.

En effet, des travaux antérieurs menés conjointement au sein de l'équipe du Pr. Attias (IPCM, équipe Polymères) et au sein du groupe du Dr. Charra (CEA, LEPO) ont permis de démontrer qu'il était possible de guider les assemblages de molécules π -conjuguées sur graphite HOPG grâce à la conception d'un groupe fonctionnel appelé « Clip moléculaire ». Cette fonction Clip permet de diriger des auto-assemblages sur HOPG, de prédire la topologie de l'assemblage et de lier entre elles des molécules fonctionnalisées par ce synthon. Ainsi, des réseaux nanoporeux formés par l'auto-assemblage de molécules bi- et tri-fonctionnelles ont été obtenus, et leur capacité à accueillir des molécules invitées dans leurs cavités a été démontrée (Figure 1. 47).

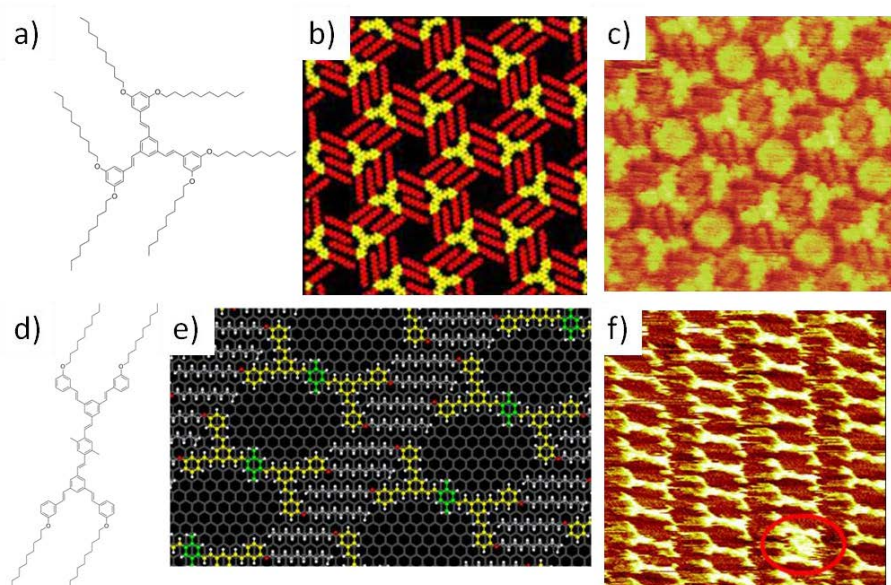


Figure 1. 47 - a) Molécule trifonctionnelle (composée de trois Clips) : TSB-3,5 ; b) Modèle du réseau nanoporeux formé par l'auto-assemblage de la molécule de TSB-3,5 sur HOPG ; c) Image STM de l'auto-assemblage de la molécule de TSB-3,5 avec ajout de HBC dans les cavités ($V = -1000$ mV, $I = 46$ pA, 8×8 nm²) ; d) Molécule bifonctionnelle (composée de deux Clips) ; e) Modèle du réseau nanoporeux formé par l'auto-assemblage de la molécule bifonctionnelle sur HOPG ; f) Image STM de l'auto-assemblage de la molécule bifonctionnelle avec ajout d'une molécule d'HBC dans une cavité ($V = -680$ mV, $I = 29$ pA, 30×30 nm²).

Dans ce contexte, deux études distinctes ont été menées conjointement et en parallèle avec Farid Kameche²⁶. De son côté, il s'est consacré à synthétiser et caractériser des nanoparticules magnétiques d'environ 2 nm, puis a étudié leur insertion dans des réseaux nanoporeux de TSB-3,5 pour tenter d'induire un auto-assemblage dirigé de ces nanoparticules. En parallèle, nous avons développé au cours de cette thèse la conception, la synthèse et l'assemblage de molécules bifonctionnelles sur HOPG, adaptant le design de nos tectons en fonction des résultats de Farid Kameche.

Plus précisément, le travail présenté dans le chapitre 2 consiste à concevoir un réseau nanoporeux formé par l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles dans le but de piéger des nanoparticules dans ses cavités (Figure 1. 48). Du point de vue de l'ingénierie des tectons, le travail s'est orienté vers la synthèse de composés comportant des Clips dont les chaînes alkyles sont de longueurs variables afin de moduler la distance entre les cavités du réseau nanoporeux. De plus, dans la suite de ce chapitre, une stratégie visant à stabiliser les nanoparticules dans les cavités est développée, elle consiste à fonctionnaliser chimiquement le réseau nanoporeux par des ligands afin d'obtenir des interactions plus fortes entre ce réseau et les nanoparticules (Figure 1. 48).

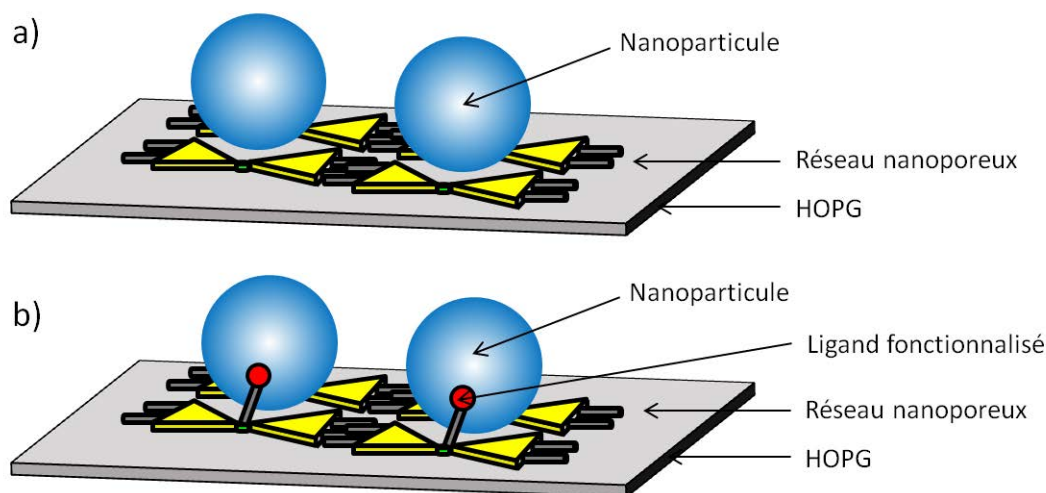


Figure 1. 48 – a) Représentation schématique de l'organisation attendue des nanoparticules sur un réseau nanoporeux de molécules bifonctionnelles auto-assemblées sur HOPG ; b) Ajout de ligands au réseau nanoporeux afin de stabiliser les nanoparticules dans les cavités.

Puisque les nanoparticules ont une forme tridimensionnelle, il est ensuite envisagé de les stabiliser dans un réseau nanoporeux pseudo-3D, cette stratégie est développée dans le chapitre 3. En effet, les ligands des molécules adsorbées peuvent être engagés dans des interactions intermoléculaires mais aussi molécule-substrat. Ceux-ci ne sont donc peut-être pas toujours disponibles pour interagir avec des nanoparticules. Pour pallier cet inconvénient, une stratégie envisageable consiste à surélever la fonction chimique d'intérêt par rapport à la surface, afin que cette fonction n'influence pas l'auto-assemblage d'une part et puisse interagir plus facilement avec les nanoparticules d'autre part. Pour cela, nous nous sommes basés sur les travaux antérieurs qui ont permis de découpler des groupements fonctionnels à propriétés optoélectroniques du substrat, *via* le concept du tecton 3D Janus. Le chapitre 3 est donc dédié à la conception, la synthèse, la caractérisation et l'étude par STM de l'auto-assemblage de nouveaux tectons Janus comportant un groupement fonctionnel (ligand) capable d'interagir avec les nanoparticules afin de les stabiliser dans les cavités du réseau nanoporeux (Figure 1. 49).

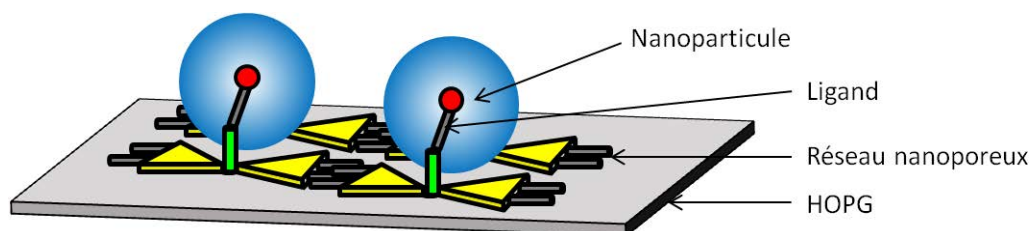


Figure 1. 49 – Représentation schématique de l'organisation attendue des nanoparticules sur un réseau nanoporeux de tecton Janus auto-assemblés sur HOPG.

Enfin, un autre objectif au laboratoire est de généraliser le concept de tecton Janus à d'autres substrats, pour lui donner une valeur-ajoutée par rapport aux quelques autres stratégies pseudo-3D reportées dans la littérature. C'est pourquoi, dans le chapitre 4, le système réseau organique-nanoparticules est transposé à un substrat d'or Au(111). Cependant, la fonction « Clip moléculaire » développée précédemment était spécifiquement conçue pour le HOPG et ne permet donc pas d'obtenir un auto-assemblage stable et régulier sur Au(111). Ainsi, la conception et la synthèse de nouveaux tectons Janus comportant des fonctions acides carboxyliques plus adaptées à l'auto-assemblage par liaisons hydrogène sur ce nouveau substrat vont être développés (Figure 1. 50).

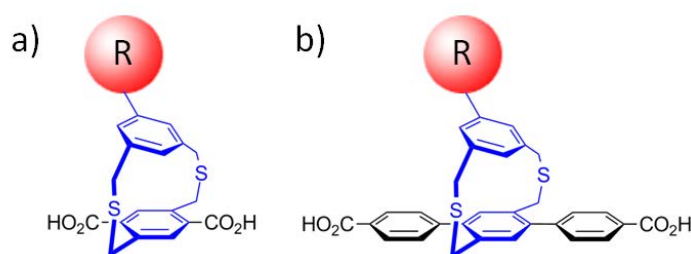


Figure 1. 50 – Tectons aptes à s'auto-assembler sur Au(111) : a) Pilier fonctionnalisé par des acides carboxyliques ; b) Pilier fonctionnalisé par groupements phényl-acides.

Pour résumer, le travail de cette thèse consiste à synthétiser différents tectons permettant de former des réseaux nanoporeux par auto-assemblage supramoléculaire sur surface, dans le but de stabiliser des nanoparticules dans les cavités de ces réseaux.

Chapitre 2

Réseaux auto-assemblés bidimensionnels

Il a été vu dans le chapitre précédent qu'il est possible de concevoir des réseaux auto-assemblés nanoporeux bidimensionnels, soit isotropes, soit anisotropes, s'organisant de façon stable et régulière sur longue distance grâce à la fonction « clip moléculaire » développée au laboratoire. De plus, les cavités de ces réseaux permettent d'y accueillir des composés invités. Cependant jusqu'à présent cette stratégie a été utilisée uniquement pour piéger des molécules organiques.

Le but de ce chapitre est de transposer cette stratégie à la capture de nanoparticules inorganiques stabilisées par des ligands dans des réseaux auto-assemblés anisotropes. Ces réseaux sont obtenus par auto-assemblage supramoléculaire de briques moléculaires bifonctionnelles. Plus précisément, il s'agit de molécules constituées d'un cœur benzénique central, substitué en positions 1 et 4 par deux fonctions « clip moléculaire ». Son auto-assemblage sur HOPG conduit à la formation de chaînes de polymères supramoléculaires linéaires organisées en un réseau nanoporeux anisotrope. Moduler les paramètres de maille de ce réseau permettrait de moduler la distance entre les cavités et ainsi la distance entre les nanoparticules piégées. Pour atteindre cet objectif, le paramètre pertinent est la modulation de la longueur des chaînes alkyles du Clip, ce qui fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Dans un second temps sera abordé l'ajout de nanoparticules inorganiques au sein de ces réseaux, ainsi que les limites de cette stratégie. Enfin, une solution alternative fondée sur la fonctionnalisation des cavités sera présentée. Cette stratégie consistera à fonctionnaliser latéralement les briques moléculaires par des ligands, afin d'améliorer la capture des nanoparticules par échange de ligands.

1. Réseaux anisotropes à paramètres de maille variables

1.1. Modification des fonctions « clip moléculaire »

La fonction « clip moléculaire » initialement développée au laboratoire est constituée d'un pont distyrylbenzène substitué en position méta des benzènes terminaux par deux chaînes alkoxy de dix carbones (Figure 2. 1 a)). Lors de l'auto-assemblage sur HOPG de molécules trifonctionnelles i.e. les **TSB-3,5**, constituées de trois Clips (Figure 2. 1 b)), le réseau obtenu présente des cavités délimitées par les chaînes alkyles des Clips (Figure 2. 1 c) et d)). De plus, il a été démontré qu'en faisant varier la longueur des chaînes alkyles des fonctions Clips il est possible de moduler les paramètres de maille du réseau et la taille des cavités⁹⁰.

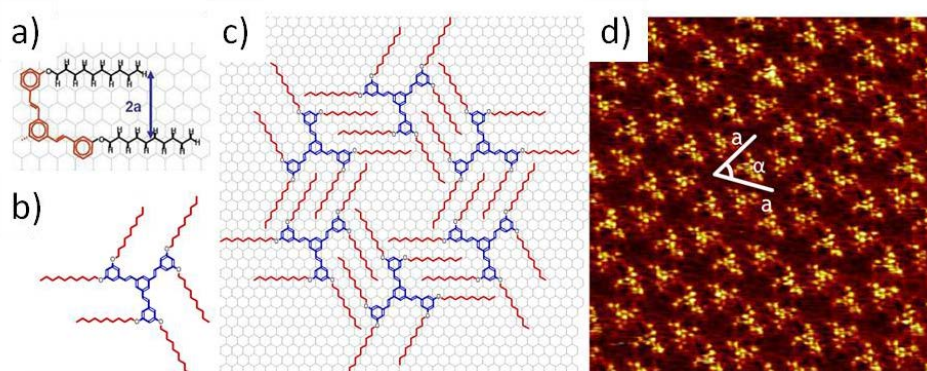


Figure 2. 1 – Rappel des structures chimiques de : a) la fonction « clip moléculaire » ; b) la molécule TSB-3,5 ; c) Modèle de l'auto-assemblage de la molécule de TSB-3,5 ; d) Image STM obtenue à l'interface phényloctane/HOPG ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $a = 3,6 \text{ nm}$ et $\alpha = 60^\circ$).

Par contre, dans le cas des molécules bifonctionnelles, constituées d'un cœur benzénique substitué en positions 1 et 4 par deux Clips (Figure 2. 2 a)), deux réseaux peuvent être formés : un réseau dit compact (Figure 2. 2 b)) et un réseau linéaire nanoporeux (Figure 2. 2 c)). Il a été montré que l'obtention de ces réseaux dépend de la concentration⁹⁴, le réseau compact étant favorisé lorsque la concentration est élevée (de l'ordre de 10^{-2}M) et le réseau linéaire poreux étant favorisé lorsque la concentration est faible (de l'ordre de 10^{-4}M).

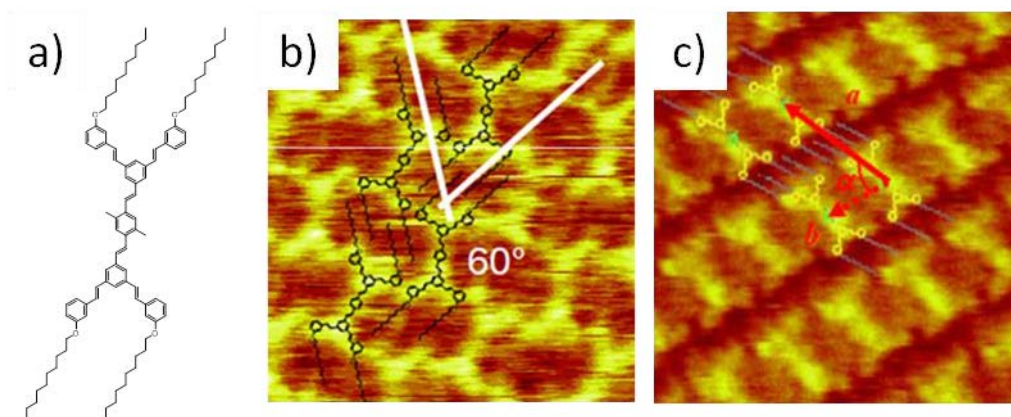


Figure 2. 2 - a) Structure chimique de la molécule bifonctionnelle ; b) Image STM du réseau compact ($V = -1000$ mV, $I = 12$ pA, 8×8 nm²) ; c) Image STM du réseau nanoporeux ($V = -1550$ mV, $I = 55$ pA, 12×12 nm²).

De plus, contrairement au cas des molécules trifonctionnelles de type **TSB-3,5**, dans le cas des molécules bifonctionnelles le réseau nanoporeux présente des cavités dont la taille ne dépend pas de la longueur des chaînes alkyles des Clips, ces cavités étant délimitées par les parties aromatiques des molécules comme illustré sur la Figure 2. 3.

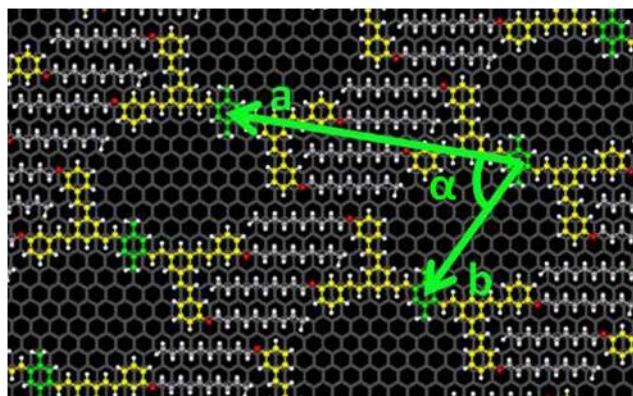


Figure 2. 3 – Modèle associé à l'auto-assemblage sur HOPG de la molécule bifonctionnelle en un réseau nanoporeux ($a = 3,9$ nm, $b = 2,1$ nm et $\alpha = 65^\circ$).

Cependant, faire varier la longueur des chaînes alkyles pourrait permettre de moduler la distance entre les cavités puisque cela influencerait le paramètre de maille a . Ainsi, lors de l'ajout ultérieur de nanoparticules au sein de ce réseau organique, on pourrait espérer moduler la distance entre les nanoparticules et donc faire varier les propriétés (électroniques, optiques, magnétiques...) des réseaux de nanoparticules obtenus.

Tout d'abord, des modèles ont été réalisés afin de déterminer les paramètres de maille théoriques de réseaux de molécules bifonctionnelles, dont les Clips portent des chaînes alkyles comportant douze carbones (molécule bifonctionnelle **2C₁₂**, Figure 2. 4 a)) et quatorze carbones (molécule bifonctionnelle **2C₁₄**, Figure 2. 4 b)). Le préfixe 2C est employé pour indiquer que les molécules bifonctionnelles comportent deux Clips et le chiffre qui suit indique le nombre de carbones des chaînes alkyles des Clips.

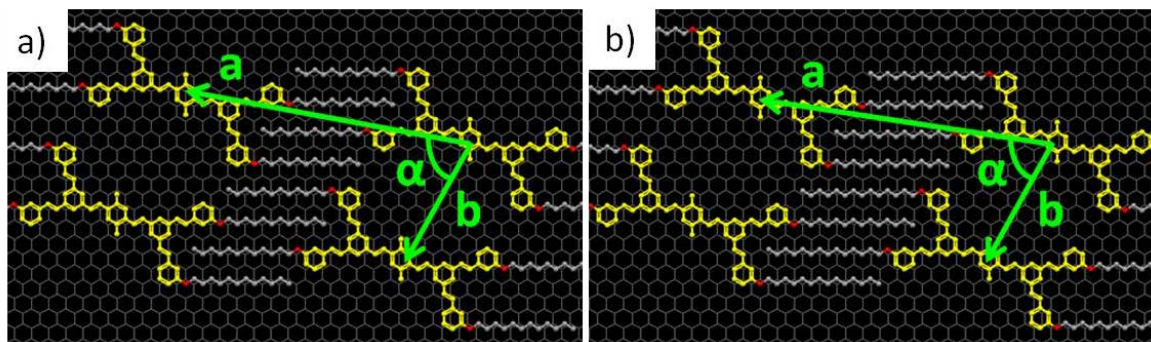


Figure 2. 4 - Modèles associés aux réseaux constitués de molécules bifonctionnelles : a) **2C₁₂** ; b) **2C₁₄**.

Les paramètres de mailles théoriques des réseaux formés par les molécules **2C₁₂** et **2C₁₄** sont reportés dans le Tableau 2. 1 et à titre de comparaison, les paramètres de maille du réseau formé par la molécule **2C₁₀** sont également reportés.

Molécule bifonctionnelle	Paramètre de maille a	Paramètre de maille b	Angle α
2C₁₀	3,9 nm	2,1 nm	65°
2C₁₂	4,1 nm	2,1 nm	68°
2C₁₄	4,3 nm	2,1 nm	68°

Tableau 2. 1 - Comparaison des paramètres de maille théoriques des différents réseaux de molécules bifonctionnelles.

De plus, lors de l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles **2C₁₀**, un phénomène observé dans le cas des **TSB-3,5** n'avait jamais été discuté dans le cas des molécules bifonctionnelles dans les études précédentes : il s'agit de l'inversion du Clip, depuis une interdigitation entre molécules appelée bas-haut (Figure 2. 5 a)) - modèle généralement proposé - vers une configuration dite haut-bas (Figure 2. 5 b)) qui est aussi envisageable. Dans le cas des molécules de **TSB-3,5**, cette inversion conduit à une

forte diminution de densité, c'est-à-dire une forte augmentation de la taille des cavités, qui réduit la stabilité du système⁹³. En revanche, dans le cas des molécules bifonctionnelles, cette inversion conduit à un réseau linéaire nanoporeux, où la surface de la maille élémentaire est proche de celle calculée pour la configuration bas-haut. En effet, pour les molécules **2C₁₀** les paramètres de maille *a* et *b* restent identiques (*a* = 3,9 nm et *b* = 2,1 nm), seul l'angle α augmente de 20° ($\alpha = 85^\circ$ dans la configuration haut-bas). L'aire d'une maille en configuration bas-haut est donc de 7,41 nm² alors qu'elle est de 8,11 nm² en configuration haut-bas.

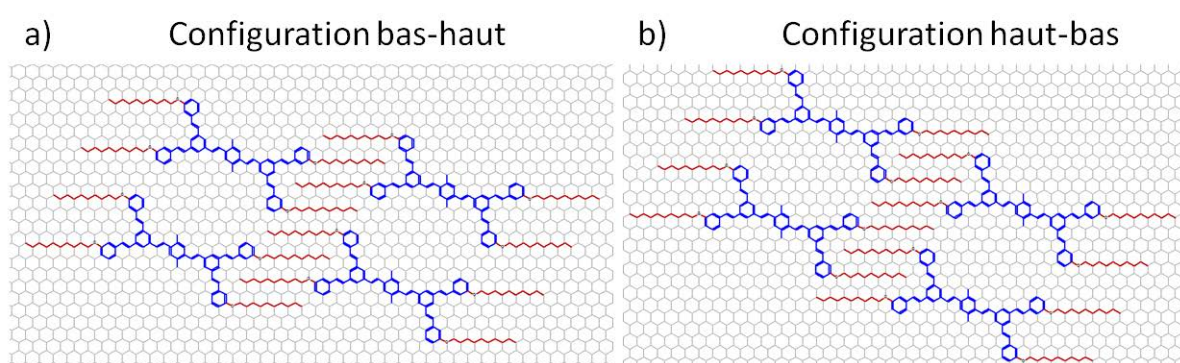


Figure 2. 5 – Modèle des réseaux nanoporeux en configuration : a) bas-haut ; b) haut-bas.

Comme dans le cas des **TSB-3,5**, cette coexistence s'explique par le phénomène de nucléation-croissance initial, suivi d'un blocage cinétique⁶⁹. L'hypothèse est que durant l'étape de nucléation, les molécules s'assemblent entre elles à la surface du graphite HOPG selon le procédé Clip. Il est fort probable que ce soit à cette étape que se détermine la configuration bas-haut ou haut-bas. A densité équivalente, le changement entre les deux domaines ne s'accompagne pas d'un changement entropique lié aux molécules arrivant en solution, le système le plus stable est donc celui où l'énergie d'adsorption par unité de surface est la plus grande possible¹⁴⁵.

A présent la suite de ce chapitre va être consacrée à la synthèse et l'auto-assemblage sur surface des molécules bifonctionnelles **2C₁₂** et **2C₁₄**.

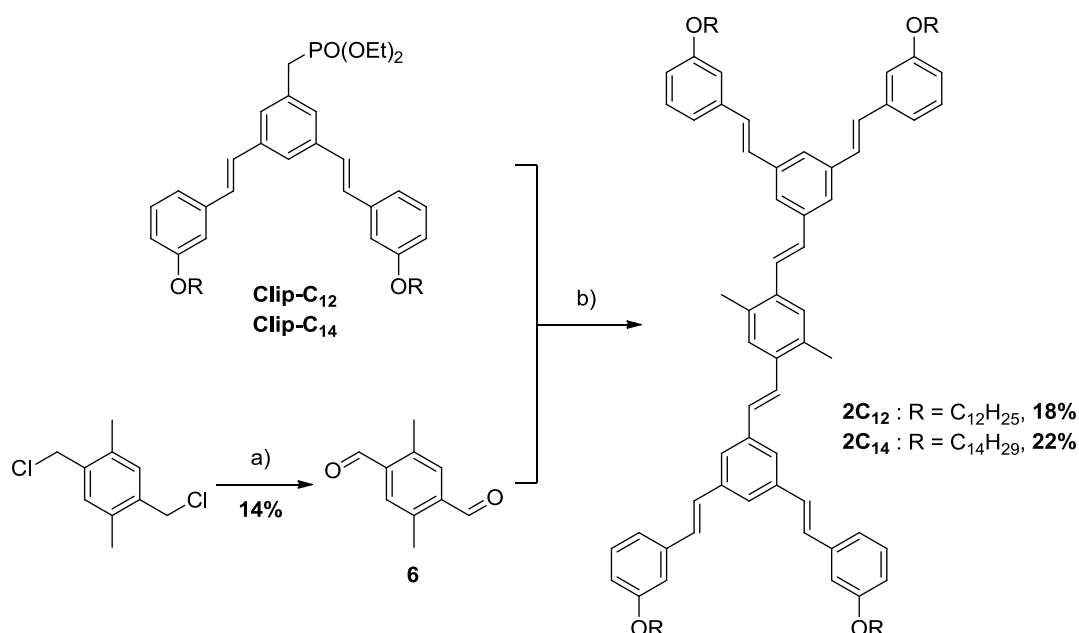


Figure 2. 7 – Synthèse des molécules bifonctionnelles. Conditions : a) Urotropine, CHCl₃, reflux, 24h, puis AcOH 50%, reflux, 24h ; b) tBuOK, THF, 0°C, 2h.

Le composé **6** quant à lui a été obtenu à partir du 2,5-bis-(chlorométhyl)-*p*-xylène (Figure 2. 7, réaction a)) suivant un protocole décrit dans la littérature¹⁴⁶. Ces molécules bifonctionnelles ont finalement été obtenues avec un rendement de 18% pour le composé **2C₁₂** et 22% pour le composé **2C₁₄** (Figure 2. 7, réaction b)).

1.3. Caractérisations

Les molécules synthétisées ont été caractérisées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton et du carbone, analyses élémentaires, spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) et spectroscopie UV-visible (absorption et fluorescence d'excitation et d'émission). Ces caractérisations sont présentées en annexe et les résultats de spectroscopie UV-visible sont détaillés dans cette partie.

1.3.1. Spectres d'absorption UV-visible des molécules bifonctionnelles

Tous les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés dans le chloroforme à 20°C, dans une gamme de concentrations comprises entre 10⁻⁶ mol.L⁻¹ et 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Les coefficients d'absorption molaire ont été calculés grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = l.\epsilon.c$$

Avec A l'absorbance à une longueur d'onde donnée, l la longueur du trajet optique, ϵ le coefficient d'absorption molaire et c la concentration du soluté. Celle-ci est applicable dans la gamme de concentrations utilisée, on peut donc considérer qu'il n'y a pas de dimérisation ou d'oligomérisation des molécules.

Lors d'études photophysiques en solution effectuées au sein du laboratoire sur la molécule bifonctionnelle **2C₁₀**¹⁴⁷, il a été démontré que le spectre d'absorption UV-visible de celle-ci est pratiquement la superposition des contributions des spectres d'absorption d'une part de deux fonctions « Clip moléculaire » (λ_{\max} du synthon **Clip-C₁₀** = 308 nm) et d'autre part des stilbènes centraux, appelés aussi TriPPV (λ_{\max} de la molécule **TriPPV** modèle = 353 nm) (Figure 2. 8).

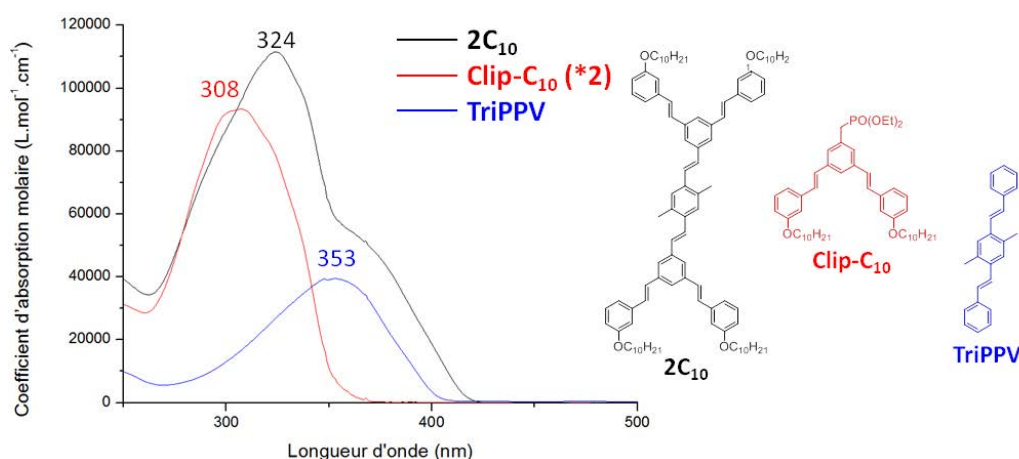


Figure 2. 8 – Spectres d'absorption UV-visible du composé **2C₁₀**, du synthon **Clip-C₁₀** et de la molécule modèle **TriPPV**.

Les valeurs des coefficients d'absorption molaire au maximum d'absorption du composé **2C₁₀** (λ_{\max} = 324 nm) sont reportées dans le Tableau 2. 2.

Composé	Coefficient d'absorption molaire à 324 nm
2C₁₀	111545 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
Clip-C₁₀	39284 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
TriPPV	26792 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
2 Clip-C₁₀ + TriPPV	105360 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹

Tableau 2. 2 – Coefficients d'absorption molaire (ϵ) à 324 nm des composés **2C₁₀**, **Clip-C₁₀** et **TriPPV** ainsi que la somme de 2 ϵ du **Clip-C₁₀** et du ϵ du **TriPPV**.

La somme des coefficients d'absorption molaire de la molécule **TriPPV** modèle et de deux fois celui du synthon **Clip-C₁₀** donne $\epsilon = 105360 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ce qui est très proche de la valeur du coefficient d'absorption molaire du composé **2C₁₀** : $\epsilon = 111545 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La différence entre ces deux valeurs s'explique par l'augmentation générale de la conjugaison dans le composé **2C₁₀** par rapport aux composés **Clip-C₁₀** et **TriPPV**. Ce résultat confirme que l'absorption du composé **2C₁₀** est bien due à l'absorption des deux fonctions Clips et du TriPPV central. De plus, un effet bathochrome est observé entre l'épaule du composé **2C₁₀** et la bande d'absorption de la molécule **TriPPV** modèle, ce qui est également dû à l'augmentation générale de la conjugaison dans le composé **2C₁₀**.

Les spectres d'absorption des molécules bifonctionnelles **2C₁₂** et **2C₁₄** ainsi que des synthons **Clip-C₁₂** et **Clip-C₁₄** ont ensuite été enregistrés (Figure 2. 9). Ces spectres sont très similaires à ceux obtenus pour les composés à chaînes alkyles à dix carbones (**2C₁₀** et **Clip-C₁₀**), la longueur des chaînes alkyles semble donc avoir peu d'influence en absorption UV-visible.

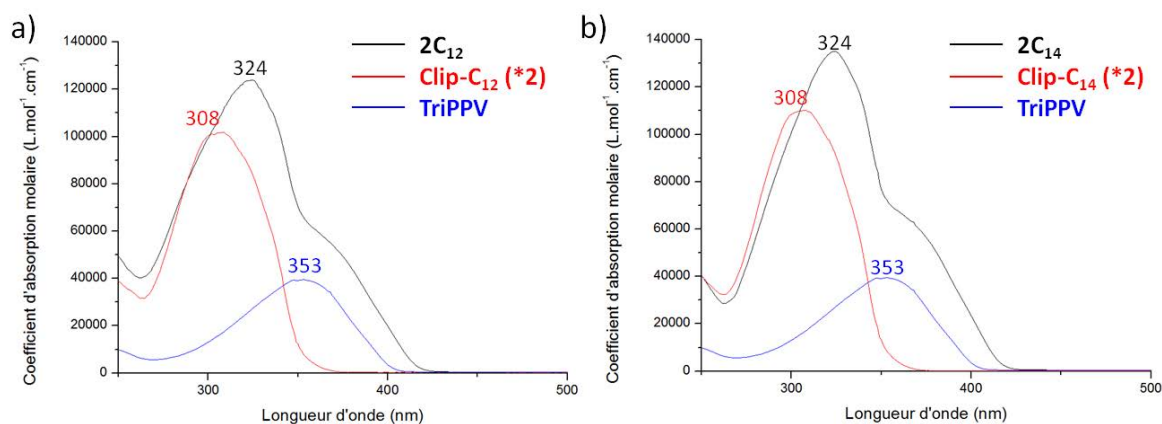


Figure 2. 9 – Spectres d'absorption UV-visible des molécules bifonctionnelles, de leur synthons Clips associés et du TriPPV : a) 2C₁₂ ; b) 2C₁₄.

D'après la Figure 2. 10, le coefficient d'absorption molaire du composé **2C₁₂** à $\lambda = 324 \text{ nm}$ est $\epsilon = 123918 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et celui du composé **2C₁₄** à $\lambda = 324 \text{ nm}$ est $\epsilon = 135064 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

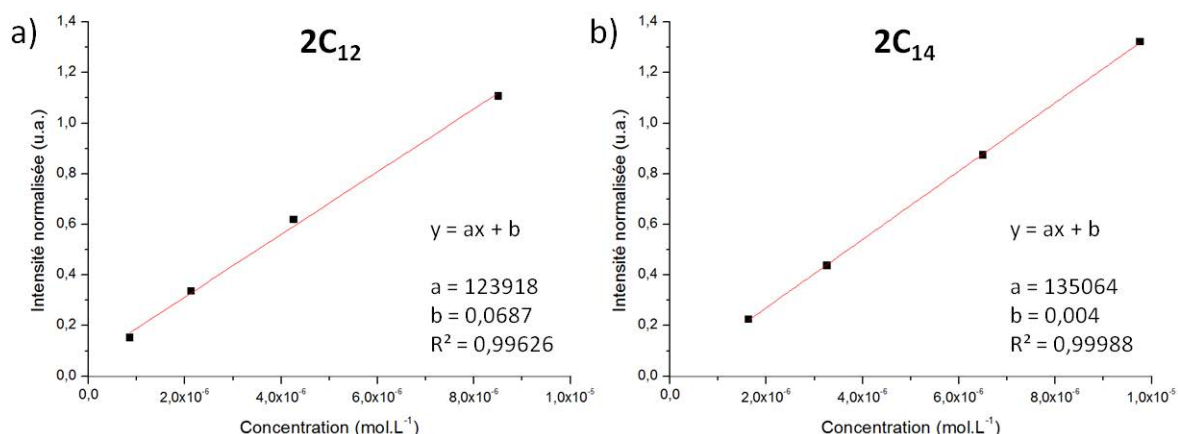


Figure 2. 10 – Tracés de l'absorbance UV-visible en fonction de la concentration : a) **2C₁₂** ; b) **2C₁₄**.

Ces résultats sont du même ordre de grandeur que celui déterminé pour le composé **2C₁₀**¹¹⁰ : $\epsilon = 111545 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Il semblerait donc que la valeur de l'absorption molaire augmente avec la longueur des chaînes alkyles. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet de la masse croissante des chaînes alkyles, qui pourrait amortir davantage les fluctuations de torsion du squelette. Auquel cas la forme des raies d'absorption serait modifiée et la largeur diminuerait, mais à surface constante, le maximum augmenterait. Cependant dans notre cas il n'a pas été observé de différences de morphologie notable entre les spectres des différentes molécules bifonctionnelles, seulement une légère augmentation d'intensité lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente.

1.3.2. Spectroscopie de fluorescence des molécules bifonctionnelles

Tous les spectres d'émission et d'excitation ont été réalisés dans le chloroforme à 20°C, dans une gamme de concentrations comprises entre 10⁻⁶ mol.L⁻¹ et 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Les spectres d'émission ont été obtenus en excitant les composés à leur maximum d'absorption, soit à 324 nm pour les molécules bifonctionnelles **2C₁₂** et **2C₁₄**, à 308 nm pour les synthons **Clip-C₁₂** et **Clip-C₁₄** et à 353 nm pour la molécule modèle **TriPPV** (Figure 2. 11).

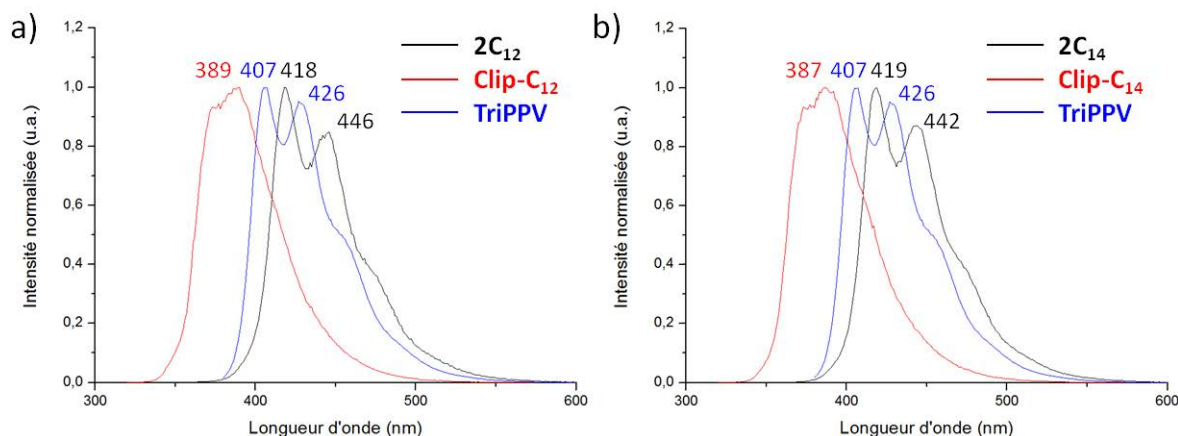


Figure 2. 11 – Spectres d’émission des molécules bifonctionnelles, de leur synthons Clips associés et du TriPPV : a) $2C_{12}$; b) $2C_{14}$.

A nouveau les spectres des molécules bifonctionnelles $2C_{12}$ et $2C_{14}$ sont similaires, de même pour les synthons **Clip-C₁₂** et **Clip-C₁₄**. Les spectres d’émissions des molécules bifonctionnelles présentent des maxima d’émission vers 419 nm et 446 nm. Cette structuration est caractéristique de l’émission du TriPPV central, même si la courbe est légèrement déplacée vers les hautes longueurs d’onde, en raison d’une augmentation générale de la conjugaison, suite à l’ajout des deux Clips aux extrémités des molécules.

A noter également que pour compléter cette étude, les spectres d’excitation de chaque composé ont été enregistrés à leurs pics d’émission (par exemple 418 nm et 446 nm pour le composé $2C_{12}$) : dans tout les cas, les spectres d’excitation obtenus sont similaires aux spectres d’absorption des molécules respectives. Il peut donc être conclu que dans chaque cas, une seule espèce est présente à l’état excité.

Les variations des valeurs des maxima d’émission entre le composé $2C_{12}$ et le composé $2C_{14}$ sont négligeables et sont dues à la limite de résolution des spectres. En enregistrant ces spectres avec une vitesse d’acquisition plus lente les spectres obtenus ne sont pas mieux résolus. Pour conclure, la variation de longueur des chaînes alkyles ne semble pas avoir d’influence sur les propriétés photophysiques des molécules bifonctionnelles.

1.4. Formation de réseaux nanoporeux de paramètres de maille variables

Les auto-assemblages et leur observation par microscopie à effet tunnel (STM) ont été effectués dans l'équipe du Dr. Charra (CEA, LEPO). Les analyses STM ont été effectuées à l'interface phényloctane/HOPG. Le phényloctane a été choisi car il respecte les conditions nécessaires à l'imagerie STM (voir chapitre 1, partie 3.1.2), de plus il n'est pas coadsorbé sur HOPG (phénomène souvent observé avec les alcanes linéaires). Avant chaque nouveau dépôt d'une solution de tectons, le substrat d'HOPG est clivé et la pointe STM est coupée, puis leur qualité est vérifiée en imageant en STM le réseau d'HOPG. Ceci permet également de calibrer les distances indiquées par le système (puisque les paramètres de maille du réseau d'HOPG sont connus). Ensuite une goutte de 6 μL de solution de molécules bifonctionnelles est déposée sur le substrat au niveau de la pointe STM mais en évitant tout contact avec celle-ci, de telle sorte que l'extrémité de la pointe se retrouve immergée par capillarité.

La dérive thermique observée sur les images STM est corrigée en combinant deux images successives, grâce à un logiciel de traitement d'images appelé Imago. Les paramètres de maille sont ensuite mesurés expérimentalement sur les images corrigées, toujours grâce à Imago. Grâce à la correction de dérive thermique, l'incertitude relative sur les distances est estimée à environ 2% et celle sur les angles à 3°.

Les molécules bifonctionnelles **2C₁₂** et **2C₁₄** ont été imagées par STM dans les conditions expérimentales optimisées pour la molécule **2C₁₀**^{89,110}, soit à température ambiante, pour des dépôts de solutions de concentration $c = 10^{-4}\text{M}$. Ces conditions sont bien transposables aux molécules bifonctionnelles **2C₁₂** et **2C₁₄** puisque celles-ci ont été imagées sans difficultés particulières.

1.4.1. Observations STM de la molécule bifonctionnelle **2C₁₂**

L'auto-assemblage de la molécule bifonctionnelle **2C₁₂** est observé sur les images STM présentées sur la Figure 2. 12.

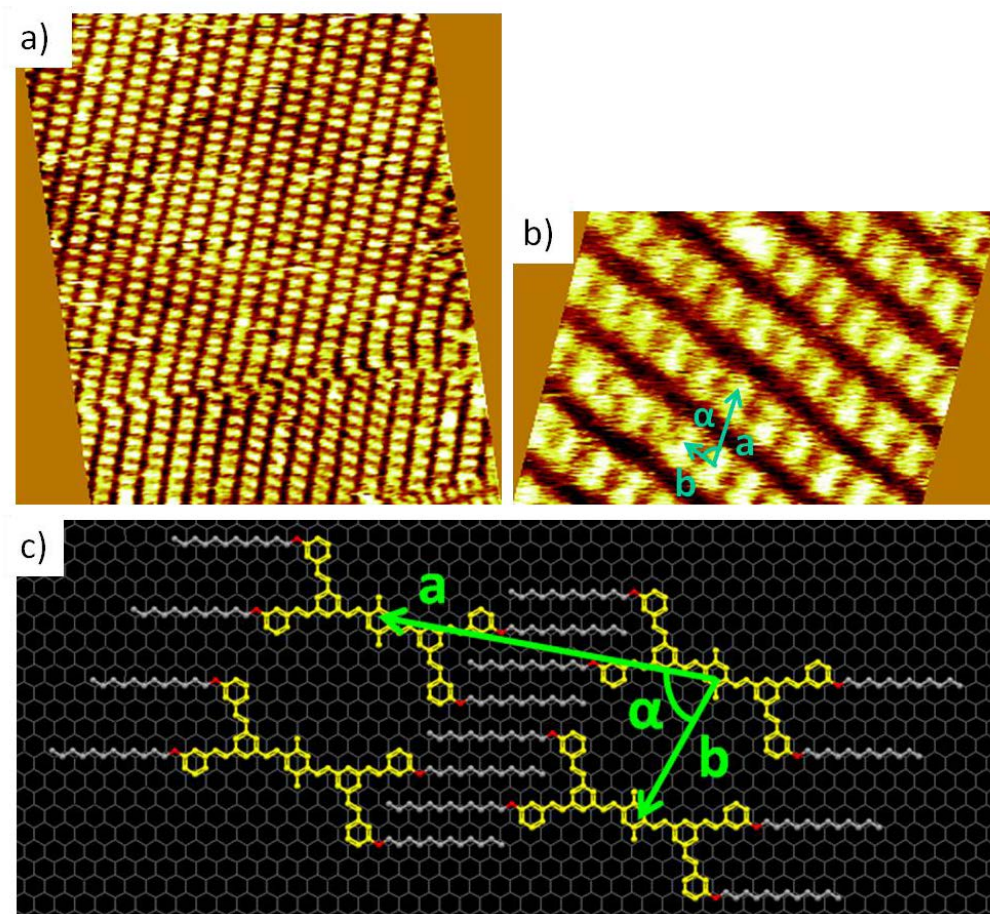


Figure 2. 12 – a) Image STM sur une longue-distance du composé $2C_{12}$ ($V = -1150$ mV, $I = 11$ pA, 70×70 nm²) ; b) Image STM sur courte distance du composé $2C_{12}$ ($V = -1150$ mV, $I = 12$ pA, 22×22 nm²) ; c) Modèle associé au réseau formé par le composé $2C_{12}$.

Un réseau nanoporeux est observé, le motif d'auto-assemblage est le même que pour les molécules $2C_{10}$ (Figure 2. 3). La fonction Clip reste donc efficace même avec des chaînes alkyles comportant douze carbones. Les paramètres de maille mesurés sur les images STM pour ce réseau sont $a = 4,1 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$; $b = 2,1 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ et $\alpha = 69^\circ \pm 3^\circ$, ce qui correspond aux valeurs théoriques attendues pour cette longueur de chaîne. Seul le paramètre de maille a , distance longitudinale entre les cavités, augmente ($+ 0,2 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$) par rapport au réseau des molécules $2C_{10}$ ($a = 3,9 \text{ nm}$). La variation de l'angle α n'est pas significative, la réduction de l'angle α prévue par la théorie étant très inférieure à l'incertitude sur la mesure des angles.

1.4.2. Observations STM de la molécule bifonctionnelle $2C_{14}$

Le dépôt sur HOPG de la molécule bi-fonctionnelle $2C_{14}$ mène également à la formation d'un réseau nanoporeux avec le même motif d'auto-assemblage que précédemment (Figure 2. 13). La fonction Clip reste donc efficace avec des chaînes alkyles à quatorze carbones.

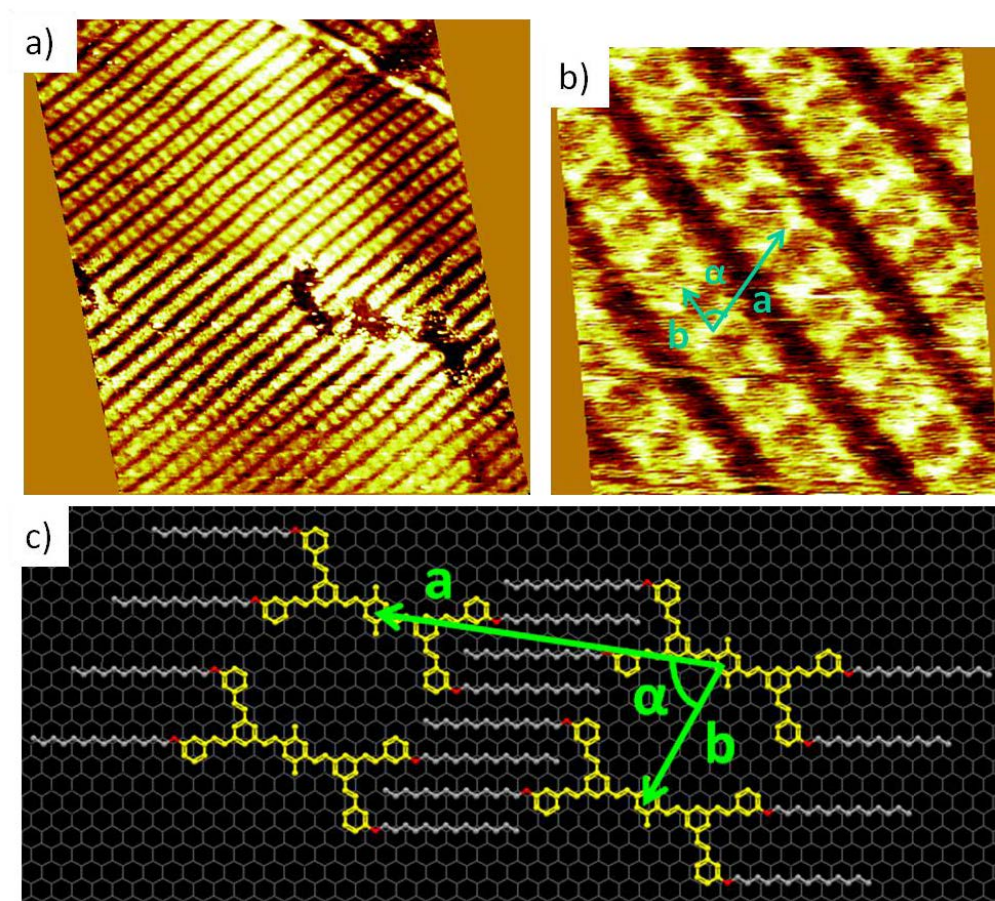


Figure 2. 13 - a) Image STM sur une longue-distance du composé $2C_{14}$ ($V = -646$ mV, $I = 11$ pA, 80×80 nm²); b) Image STM sur courte distance du composé $2C_{14}$ ($V = -680$ mV, $I = 12$ pA, 15×15 nm²); c) Modèle associé au réseau formé par le composé $2C_{14}$.

Les paramètres de maille mesurés sur les images STM pour ce réseau sont $a = 4,3$ nm \pm 0,1 nm; $b = 2,1$ nm \pm 0,05 nm et $\alpha = 70^\circ \pm 3^\circ$, ce qui correspond aux valeurs théoriques. Le paramètre de maille « a » augmente donc à nouveau de 0,2 nm par rapport au réseau de molécules $2C_{12}$ et de 0,4 nm par rapport au réseau de molécules $2C_{10}$.

L'observation détaillée de certaines images STM montre cependant une légère différence d'empilement des chaînes alkyles et ainsi la présence des deux configurations, haut-bas et bas-haut, détaillées au début de ce chapitre. Sur la majorité des images STM, la configuration bas-haut est observée, les paramètres de maille ont donc été mesurés sur celle-ci (Figure 2. 13). Une meilleure stabilisation par empilement pourrait expliquer la prépondérance de cette configuration. Expérimentalement, la forme haut-bas apparaît en tant que défauts. Plus précisément, il y a deux types de défauts qui peuvent conduire à l'observation de cette configuration. Le premier type est la jonction de deux domaines : un décalage entre les domaines peut accidentellement correspondre à une configuration haut-bas, qui se formera alors spontanément entre les deux domaines. Le second défaut consiste en l'insertion d'une molécule dans le réseau, induisant alors le même décalage (Figure 2. 14).

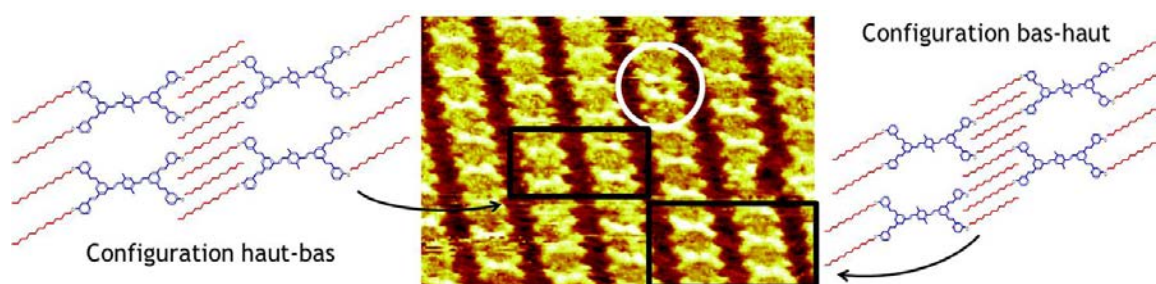


Figure 2. 14 – Image STM du composé $2C_{14}$ avec observation des configurations haut-bas (rectangle de gauche), bas-haut (rectangle de droite) et d'une insertion de molécules (cercle blanc).

Il est à noter qu'aucun réseau compact n'a été observé lors de l'auto-assemblage du composé $2C_{14}$, les conditions de dépôt sont donc idéales.

1.4.3. Conclusion

Pour conclure sur les observations STM des molécules bifonctionnelles, le paramètre de maille « a » augmente avec l'allongement des chaînes alkyles périphériques des fonctions Clips, tandis que le paramètre b reste constant et l'angle α varie peu également (les variations pouvant s'expliquer par l'incertitude de la mesure). Ces paramètres mesurés expérimentalement sont reportés dans le Tableau 2. 3.

Longueur de la chaîne alkyle	Paramètre de maille a	Paramètre de maille b	Angle α
10 carbones	3,9 nm	2,1 nm	65°
12 carbones	4,1 nm	2,1 nm	69°
14 carbones	4,3 nm	2,1 nm	70°

Tableau 2. 3 – Comparaison des paramètres de maille mesurés expérimentalement des différents réseaux de molécules bifonctionnelles. Les incertitudes sont de l'ordre de 0,1 nm sur a, 0,05 nm sur b et 3° sur α .

La fonction Clip prouve donc son efficacité pour des longueurs de chaînes alkyles allant de dix à quatorze carbones. La variation de la longueur des chaînes alkyles permet de faire varier linéairement les paramètres de maille, et donc la distance longitudinale entre les cavités. Quelles que soient les longueurs de chaînes, dans les conditions expérimentales de l'expérience le réseau nanoporeux a été observé, il est donc possible de moduler la distance entre les cavités selon un axe.

2. Ajout des nanoparticules dans les réseaux nanoporeux

Maintenant que le concept de Clip a été validé pour différentes longueurs de chaînes alkyles sur les molécules bifonctionnelles, l'insertion de nanoparticules dans les cavités de ces réseaux peut être étudiée.

Les nanoparticules choisies pour cette étude sont des nanoparticules « modèles » de platine (Pt), mais des nanoparticules magnétiques de cobalt-platine (CoPt) et de palladium-platine (PdPt) ont aussi été testées. Le platine est en effet un métal intéressant car il possède des propriétés catalytiques, pouvant être utilisées par exemple dans les piles à combustible. De plus, associés à d'autres éléments les dérivés du platine peuvent présenter d'une part de bien meilleures propriétés catalytiques¹⁴⁸ et d'autre part des propriétés magnétiques et optiques¹⁴⁹, pouvant alors être utilisés pour l'enregistrement magnétique par exemple. Les nanoparticules présentées ici ont été synthétisées et caractérisées au laboratoire « De la molécule aux nano-objets : réactivité, interactions et spectroscopies » (MONARIS) dans l'équipe « Du nano-objet au solide » et l'étude de leur ajout dans les réseaux organiques a été effectuée dans l'équipe du Dr. Charra (CEA, LEPO) par Farid Kameche, dans le cadre de sa thèse²⁶.

2.1. Synthèse des nanoparticules

Deux types de synthèses par voie chimique ont été utilisés pour concevoir les nanoparticules, la synthèse par transfert de phase liquide-liquide (TPLL) et la synthèse par procédé polyol. Ces deux méthodes ont souvent été utilisées dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules de taille, de forme et de composition contrôlées^{150,151,152,153}, elles sont généralement faciles à mettre en œuvre et peu onéreuses. A noter que les nanoparticules obtenues sont stabilisées par des ligands organiques.

Plus précisément, les nanoparticules de platine ont été obtenues *via* une synthèse par TPLL, en suivant un protocole décrit dans la littérature qui présente l'avantage d'avoir toutes ses étapes réalisées à l'air et à température ambiante¹²³. Cette synthèse est nommée ainsi car un précurseur métallique (ici $[\text{PtCl}_6]^{2-}$) est transféré d'une phase aqueuse vers une phase organique par l'intermédiaire d'un catalyseur de transfert de phase (ici le bromure de tétrakis-(décyl)-ammonium (TDAB)). Les nanoparticules de platine obtenues sont stabilisées par des ligands alkylamines (octylamine (C_8NH_2), dodécylamine (C_{12}NH_2) ou oléylamine (C_{18}NH_2)), elles sont de forme sphérique et font en moyenne 2,0 nm de diamètre.

Concernant les nanoparticules de PdPt et de CoPt, elles ont tout d'abord été synthétisées suivant le même protocole utilisé pour les nanoparticules de platine. Cependant la composition des nanoparticules formées s'est révélée difficile à contrôler, ne conduisant pas à des compositions équiatomiques ($\text{Pd}_{50}\text{Pt}_{50}$ et $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$). Celles-ci ont donc ensuite été synthétisées par procédé polyol, en suivant un protocole décrit dans la littérature¹⁵⁴ : cette méthode repose sur la réduction à chaud de précurseurs organométalliques par un diol. Ce protocole a permis d'obtenir les nanoparticules de PdPt et de CoPt avec une composition équiatomique comme confirmé par analyse de spectroscopie de dispersion d'énergie par microscope électronique à balayage (MEB). Ces nanoparticules sont également stabilisées par des ligands alkylamines, elles sont de forme sphérique et font en moyenne 2,2 nm de diamètre.

Afin de vérifier la forme et la taille des nanoparticules, celles-ci ont été analysées par microscopie électronique en transmission (MET). La Figure 2. 15 montre à titre d'exemple une image MET des nanoparticules de platine possédant des ligands oléylamine ($\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$) et l'histogramme de distribution en tailles associé.

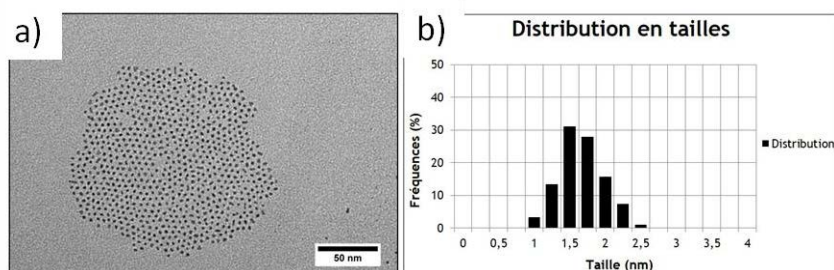


Figure 2. 15 – a) Image MET de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ dans le phényloctane ; b) Histogramme de distribution en tailles associé.

L'analyse de l'image MET permet de conclure que les nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ obtenues ont une forme sphérique et font en moyenne 1,8 nm de diamètre.

La cristallinité des nanoparticules a été étudiée par microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) et SUPERTM. Après leur synthèse, les nanoparticules de PdPt et de CoPt cristallisent toutes deux en une structure cubique faces centrées désordonnée chimiquement. Un recuit s'est donc révélé nécessaire pour mettre en ordre les nanoparticules et obtenir une phase ordonnée, afin d'obtenir une anisotropie magnéto-cristalline plus grande et ainsi pouvoir utiliser ces nanoparticules pour l'enregistrement magnétique.

Pour résumer, les conditions expérimentales ont été optimisées afin de contrôler la taille, la morphologie, la composition et ainsi les propriétés des nanoparticules obtenues. Ce contrôle a permis d'obtenir des nanoparticules utilisables dans les auto-assemblages réalisés dans le cadre de ce projet.

2.2. Insertion des nanoparticules au sein des réseaux auto-assemblés organiques

L'étude de l'insertion de nanoparticules dans les réseaux auto-assemblés organiques a été effectuée avec des nanoparticules de platine uniquement. En effet, bien

que le but final de la thèse soit d'avoir un assemblage dirigé de nanoparticules magnétiques, les nanoparticules de CoPt et PdPt synthétisées précédemment ne présentent pas de ferromagnétisme à température ambiante et nécessitent donc un recuit thermique pour être exploitées, ce qui détruirait le réseau nanoporeux. Dans le cas des nanoparticules de PtPd, il a été observé une déformation des particules avec la teneur en palladium, ce qui peut perturber l'organisation et/ou l'insertion dans le réseau nanoporeux. De plus, des tests préliminaires ayant été réalisés avant le début de cette thèse avec les nanoparticules de platine, il était logique de commencer l'étude avec ces dernières.

Lors de leur dépôt sur une surface, les nanoparticules de très petite taille (inférieure à 3 nm) ont tendance à s'organiser de façon irrégulière car les interactions de van der Waals qui existent entre les nanoparticules ne sont plus assez fortes pour induire une organisation régulière¹³⁰.

C'est le cas pour les nanoparticules de platine synthétisées précédemment (en moyenne 1,8 nm de diamètre pour le cœur métallique, 3,8 nm de diamètre avec les ligands oléylamine). En effet, lors de leur dépôt sur graphite, obtenu par dépôt de gouttes d'une solution de nanoparticules dans le chloroforme, aucune organisation des nanoparticules n'a été observée en microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB-HR) après évaporation complète du solvant (Figure 2. 16 a) et b)).

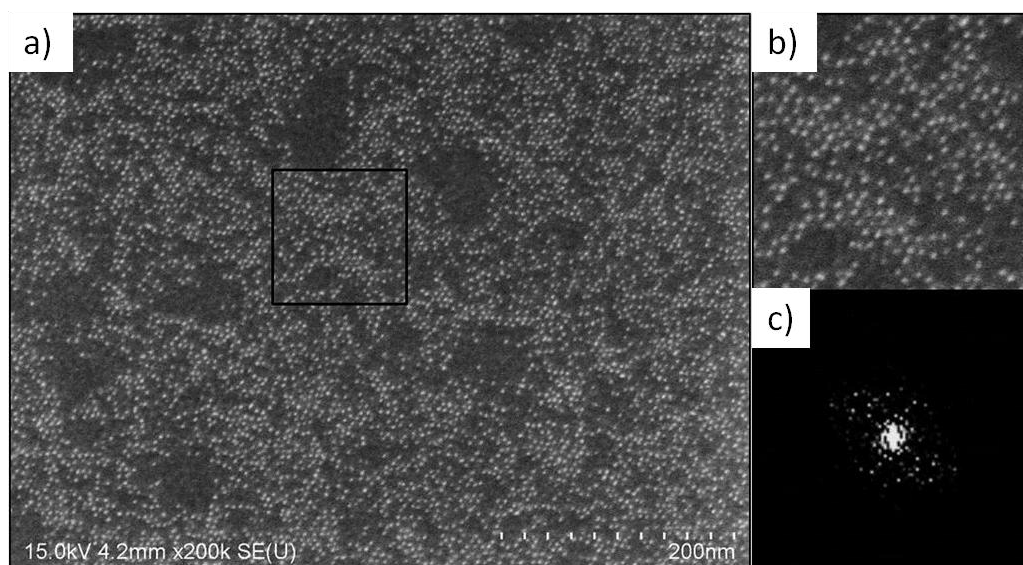


Figure 2. 16 – a) Image MEB-HR de Pt-C₁₈NH₂ sur HOPG ; b) Zoom de la région encadrée (115x115 nm²) ; c) FFT associée.

De plus, sur la transformée de Fourier (FFT) aucune réflexion n'est observée, ce qui confirme l'absence d'organisation même à courte distance (Figure 2. 16 c)).

2.2.1. Cas des réseaux isotropes de TSB-3,5

Afin d'essayer d'induire une organisation régulière de ces nanoparticules, celles-ci ont tout d'abord été déposées sur un réseau auto-assemblé nanoporeux formé par l'auto-assemblage de molécules de **TSB-3,5-C₁₂** à l'interface phényloctane/HOPG. Ce réseau a été choisi car le diamètre des cavités⁹⁰ (1,89 nm) est proche du diamètre du cœur métallique des nanoparticules (2,0 nm en moyenne). Le dépôt des nanoparticules a ensuite été effectué suivant le même protocole que celui utilisé pour le dépôt de molécules invitées dans le réseau nanoporeux de **TSB-3,5**⁵. Plus précisément, 10 μ L d'une solution de **TSB-3,5-C₁₂** à 10^{-5} M ont été déposés près de la pointe STM puis l'auto-assemblage qui en résulte a été observé en STM. Comme attendu, le réseau nanoporeux a été observé. Ensuite, quelques microlitres d'une solution de nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂, dont la concentration atomique était de l'ordre de 10^{-4} M ont été déposés sur le substrat, près de la pointe. La concentration des nanoparticules en solution a été calculée de telle sorte à remplir toutes les cavités du réseau auto-assemblé nanoporeux.

Suite à ce dépôt, le réseau a été imagé de nouveau par STM à l'interface phényloctane/HOPG. Cependant il s'est avéré que le taux de remplissage des pores ne dépassait pas 10% (Figure 2. 17).

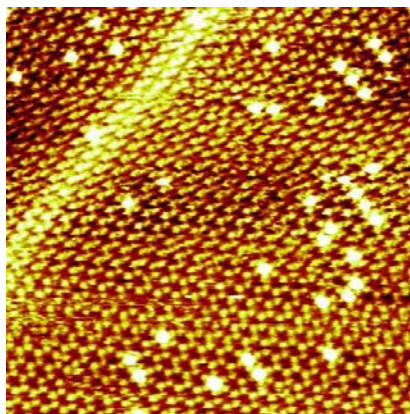


Figure 2. 17 - Image STM obtenue après sédimentation des nanoparticules sur le réseau nanoporeux formé par les TSB-3,5-C₁₂ ($I = 52$ pA, $V = -1605$ mV, 100×100 nm²).

De plus cette expérience s'est révélée peu reproductible. Une hypothèse est que les **TSB-3,5** pourraient former une structure multicouche lors de leur dépôt sur HOPG et que celle-ci empêcherait l'insertion des nanoparticules dans les cavités du réseau organique. Cette hypothèse provient de la similitude entre la structure des **TSB-3,5** et celle des molécules formant des mésophases cristal liquide discotiques. Ces mésophases présentent un ordre intermédiaire entre l'état solide cristallin, parfaitement organisé, et l'état liquide, où les molécules sont désordonnées. Bien que les **TSB-3,5** ne présentent pas de mésophases cristal liquide en volume, la situation peut être différente aux interfaces, où certains degrés de liberté sont contraints. Il est alors envisageable d'avoir localement un empilement dynamique de molécules partiellement ordonnées. Afin de tester cette hypothèse, le comportement mécanique des molécules de **TSB-3,5-C₁₂** a été étudié par AFM en phase liquide par le Dr. Pham-Van (CEA, LEPO), les molécules étant déposées dans les mêmes conditions qu'en STM.

Cette caractérisation s'affranchit de la conductivité des molécules car ici, ce sont des forces de répulsion ou d'attraction qui sont mises en jeu au lieu du courant tunnel. A partir du moment où une force est détectée à l'apex de la pointe AFM, l'électronique de contrôle de l'AFM réagit. Ce type d'expérience a déjà été réalisé pour étudier des molécules d'hexadécane adsorbées sur une surface de HOPG¹⁵⁵ et il a été montré qu'il y avait au moins quatre couches de molécules superposées, chacune organisée en une structure lamellaire. Dans le cas des molécules de **TSB-3,5-C₁₂**, des expériences très récentes ont montré que pour des concentrations de l'ordre de 10^{-5}M , la première couche solide est détectée à plusieurs nanomètres de la surface. Cela indique la présence de plusieurs couches de molécules de **TSB-3,5-C₁₂**, de solvant, ou combinées. La hauteur estimée entre couches étant d'environ $3,7 \text{ \AA}$, la hauteur totale mesurée correspondrait alors à quatre à six couches successives.

Concernant l'expérience réalisée au CEA, pour une concentration de l'ordre de 10^{-5}M , les molécules de **TSB-3,5-C₁₂** présentes dans les $10 \text{ }\mu\text{L}$ déposés sont suffisamment nombreuses pour former plusieurs couches. Ces couches étant électriquement isolantes, il y a très probablement un enfoncement de la pointe STM jusqu'à la couche en contact avec le substrat conducteur et c'est cette dernière, par ailleurs la mieux organisée, qui est imagée (Figure 2. 18).

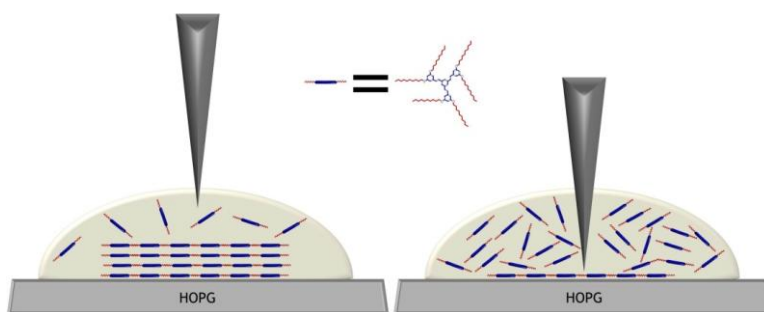


Figure 2. 18 – Schéma du phénomène de balayage de la pointe détruisant la structure en couche lamellaire de TSB-3,5-C₁₂.

Lorsque les nanoparticules sont déposées, l'accès aux cavités de la couche observée en STM sera donc entravé par ces couches de molécules, au contraire des molécules bidimensionnelles telles que coronène et hexabenzocoronène (HBC) qui pourront plus facilement s'y frayer un passage. De plus, comme la pointe STM va venir s'enfoncer dans ces couches successives, il y aura probablement un balayage des molécules des couches supérieures et des éventuelles nanoparticules s'y trouvant. A cette échelle, prédire comment le système nanométrique réagit face au balayage mécanique est donc difficile et nous ne savons pas exactement ce qu'il s'y passe.

Il en a donc été conclu que cette technique de dépôt n'est pas adaptée à l'obtention et la visualisation par STM des réseaux de nanoparticules.

Une nouvelle technique de dépôt a alors été tentée, celle-ci est basée sur l'effet couronne (aussi appelé effet corona)^{156,157}. Cette technique est détaillée en annexe. De nouveau le réseau a été imagé par STM à l'interface phényloctane/HOPG (Figure 2. 19).

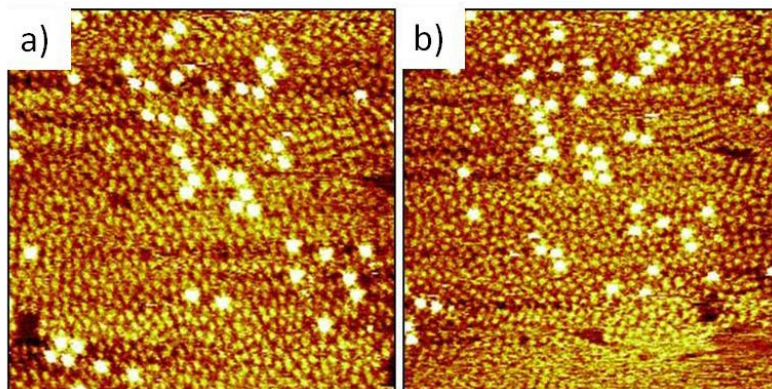


Figure 2. 19 – a) et b) Images STM consécutives de Pt-C₁₈NH₂ sur un réseau de TSB-3,5-C₁₂ à l'interface phényloctane/HOPG (I = 28 pA, V = -1227 mV, 100×100 nm²).

A nouveau le recouvrement de la surface par les nanoparticules est très partiel et désorganisé. De plus, les nanoparticules ne se retrouvent pas dans les mêmes positions d'une image à l'autre, bien qu'elles soient consécutives (Figure 2. 19). Ceci peut être dû à une instabilité des nanoparticules sur la surface en raison de trop faibles interactions entre les nanoparticules et le réseau de **TSB-3,5-C₁₂**, et donc une diffusion des nanoparticules vers le solvant et/ou d'une cavité à l'autre, comme cela a déjà été observé avec des molécules invitées dans un réseau de **TSB-3,5-C₁₀**⁵, ou bien dû à des interactions avec la pointe STM. En effet la pointe STM peut pousser les nanoparticules hors de leurs sites, ce qui encore une fois conduirait à ne pas visualiser le réseau de nanoparticules réellement obtenu. Des essais ont été effectués avec des solutions de nanoparticules 10 et 100 fois plus concentrées mais dès lors que la concentration augmente il n'a plus été possible d'imager la surface.

Toutes ces observations ont mené à la conclusion que la STM n'est peut être pas une technique adaptée pour imager les réseaux de nanoparticules. Par la suite le MEB-HR a été utilisé afin d'imager les réseaux de nanoparticules formés. En effet le MEB-HR permet de voir les nanoparticules individuellement (Figure 2. 16), cependant sa résolution n'est pas suffisante pour observer les réseaux organiques. C'est pourquoi de nouvelles techniques de dépôts ont été utilisées afin de pouvoir observer à sec les réseaux de nanoparticules obtenus. Ainsi les nanoparticules ont été déposées sur le réseau organique par drop casting et spin coating^{158,159}, ces techniques étant détaillées en annexe.

Comparé au dépôt sur substrat de graphite nu rapporté précédemment (Figure 2. 16), la Figure 2. 20 montre une organisation quadratique régulière, bien que sur des zones relativement peu étendues (Figure 2. 20 a) et b)), cependant les paramètres du réseau quadratique obtenus par la FFT (Figure 2. 20 c), $a = 5,3 \text{ nm}$, $b = 5,8 \text{ nm}$) ne correspondent pas aux paramètres de maille du réseau de **TSB-3,5-C₁₂** ($a = b = 4,3 \text{ nm}$). Les interprétations n'ont donc pas été poursuivies.

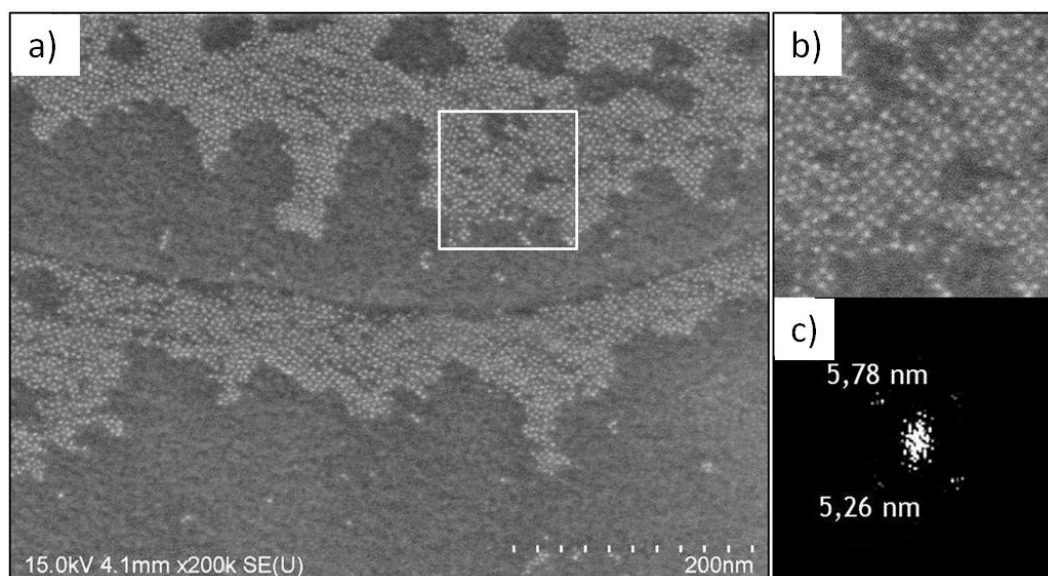


Figure 2. 20 - a) Image MEB-HR de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ sur un réseau nanoporeux de TSB-3,5- C_{12} auto-assemblé sur HOPG ; b) Zoom de la région encadrée ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) ; c) FFT associée.

2.2.1. Cas des réseaux anisotropes de molécules bifonctionnelles

De nouveaux essais de dépôts de nanoparticules ont alors été effectués, cette fois avec un réseau nanoporeux anisotrope formé par l'auto-assemblage de molécules bifonctionnelles 2C_{14} . La Figure 2. 21 montre une image MEB-HR obtenue et les FFT correspondantes.

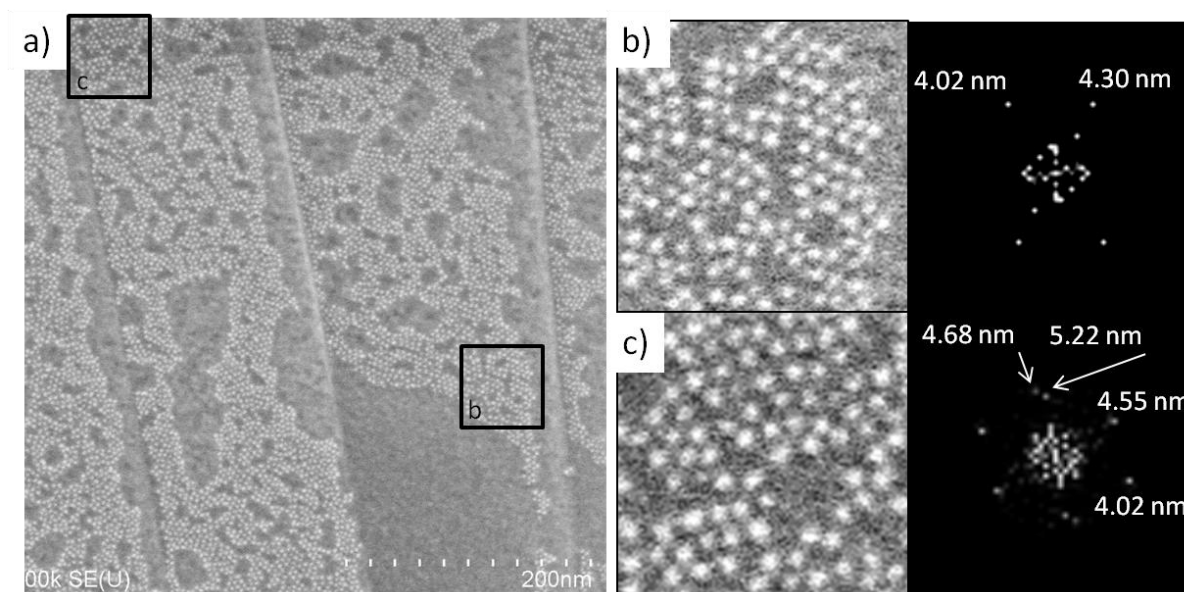


Figure 2. 21 - a) Image MEB-HR de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ sur un réseau de 2C_{14} ; b) et c) Zooms des régions encadrées ($115 \times 115 \text{ nm}^2$) et FFT correspondantes.

Sur l'agrandissement en Figure 2. 21 b) une organisation oblique est observée, la transformée de Fourier permettant d'obtenir précisément les distances entre les nanoparticules. Celles-ci correspondent aux paramètres de maille du réseau de $2C_{14}$, en effet la valeur 4,02 nm est très proche du paramètre de maille a du réseau (Figure 2. 13, $a = 4,1$ nm), tandis que la valeur de 4,30 nm correspond à deux fois la valeur du paramètre de maille b (Figure 2. 13, $b = 2,1$ nm), les écarts entre les valeurs étant dus à l'incertitude de la mesure des paramètres de maille sur les images STM. Cela signifie donc que les nanoparticules seraient positionnées sur une maille sur deux du réseau organique comme illustré en Figure 2. 22.

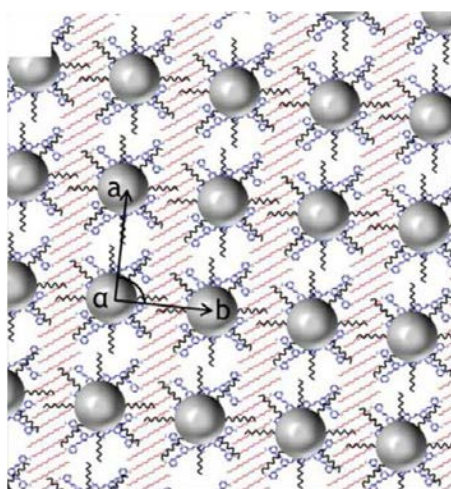


Figure 2. 22 - Modèle du réseau de $Pt-C_{18}NH_2$ sur un réseau de $2C_{14}$, associé à l'arrangement observé dans l'image MEB-HR en Figure 2. 21 b).

Sur l'agrandissement en Figure 2. 21 c) une organisation hexagonale est observée. Sur la transformée de Fourier les valeurs obtenues ne semblent pas correspondre a priori aux paramètres de maille du réseau de $2C_{14}$. Cependant ce réseau peut présenter des défauts, tels que des décalages dans l'alignement des molécules, comme observé sur l'image STM présentée en Figure 2. 23.

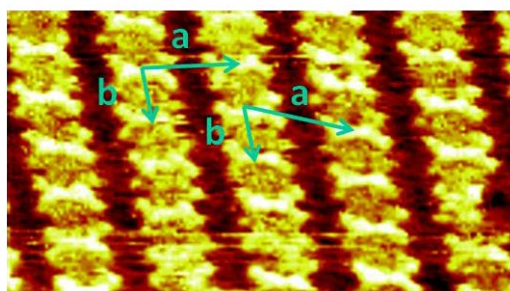


Figure 2. 23 - Image STM de l'auto-assemblage sur HOPG du $2C_{14}$, présentant un décalage dans son réseau.

Cela peut ensuite induire des défauts dans l'organisation des nanoparticules, et ainsi de nouvelles distances entre les nanoparticules. En effet en modélisant le réseau organique obtenu sur l'image STM en Figure 2. 23 et en ajoutant les nanoparticules sur ce réseau, de nouvelles distances interparticulaires apparaissent (Figure 2. 24).

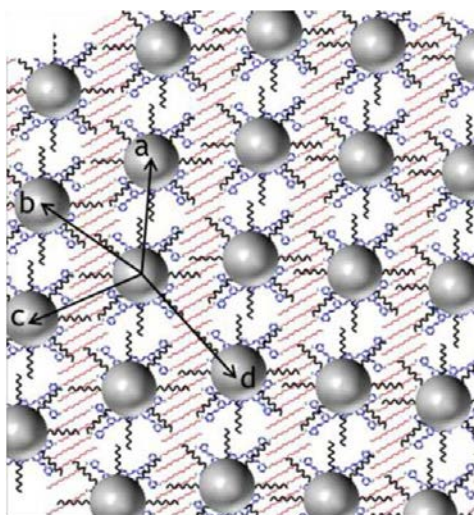


Figure 2. 24 – Modèle du réseau de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$ sur un réseau de 2C_{14} présentant un décalage, associé à l'arrangement observé dans l'image MEB-HR en Figure 2. 21 c).

Les valeurs mesurées sur la Figure 2. 24 sont $a = 4,20 \text{ nm}$; $b = 4,67 \text{ nm}$; $c = 4,09 \text{ nm}$ et $d = 5,23 \text{ nm}$, ces valeurs sont très proches de celles mesurées par transformée de Fourier en Figure 2. 21 ($4,02 \text{ nm}$; $4,55 \text{ nm}$; $4,68 \text{ nm}$ et $5,22 \text{ nm}$), donc la position des nanoparticules semble bien dirigée par le réseau organique.

2.3. Conclusion

Le dépôt de nanoparticules de platine sur un réseau auto-assemblé sur HOPG de molécules bifonctionnelles 2C_{14} a permis d'induire une organisation régulière des nanoparticules sur courte distance. Le fait que les valeurs mesurées sur les FFT des images MEB-HR correspondent aux paramètres de maille du réseau nanoporeux contenant des défauts confirme le succès du piégeage des nanoparticules dans ce réseau. Cependant il n'a pas été possible d'observer à la fois le réseau organique et le réseau de nanoparticules. En effet la pointe STM peut interférer avec les nanoparticules ce qui ne permet pas de visualiser leur organisation réelle, et si le MEB-HR permet d'observer correctement les nanoparticules, il n'a pas une résolution suffisante pour observer le

réseau organique. Du coup la position des nanoparticules sur le réseau organique n'est pas déterminée avec certitude. L'hypothèse a été faite que celles-ci se placent dans les cavités du réseau organique, cependant elles pourraient également se positionner sur les molécules bifonctionnelles, et être stabilisées par des interactions de van der Waals entre les ligands alkylamines et les chaînes alkyles du réseau organique et entre le cœur métallique et les parties aromatiques du réseau organique, comme cela a été reporté dans la littérature pour l'auto-assemblage de nanoparticules d'or sur un réseau auto-assemblé organique¹³⁹.

Il est à noter que des expériences similaires ont été réalisées avec les nanoparticules de CoPt synthétisées précédemment, cependant aucun réseau n'a pu être visualisé à ce jour, probablement à cause de la présence d'une trop grande quantité d'agents stabilisants isolants.

Suite à ces résultats, un objectif fut d'améliorer les interactions entre les nanoparticules et le réseau organique afin de favoriser une organisation régulière des nanoparticules à plus longue distance.

3. Réseaux anisotropes fonctionnalisés

Afin d'assurer une meilleure stabilité des nanoparticules dans le réseau, nous avons ainsi décidé d'ajouter aux molécules bifonctionnelles des ligands qui pourraient interagir chimiquement avec les nanoparticules.

3.1. Choix du ligand

Afin d'avoir des interactions fortes entre le réseau organique et les nanoparticules de platine, de PdPt ou de CoPt, le ligand envisagé présente une fonction acide carboxylique (Figure 2. 25). En effet les acides carboxyliques se lient par chimisorption au platine^{160,161}, tandis que les nanoparticules sont stabilisées par des ligands alkylamines qui sont liées au cœur métallique (composé entièrement ou

partiellement de platine) *via* leurs fonctions amines par physisorption. L'interaction entre la fonction acide et le platine est donc plus forte que celle entre l'amine et le platine et ainsi nous espérons que les ligands acides se substitueront aux ligands alkylamines.

De plus, les nanoparticules étant stabilisées par des ligands alkylamines de différentes longueurs (octylamine (C8), dodecylamine (C12), oléylamine (C18 mais la chaîne alkyle présente une double liaison *cis*, elle est donc repliée sur elle-même)), la fonction acide carboxylique doit elle aussi se trouver à l'extrémité d'une chaîne alkyle afin de pouvoir atteindre le cœur métallique des nanoparticules. Le choix a donc été fait d'ajouter à la molécule bifonctionnelle du réseau organique des ligands acide undécanoïque (C11). En effet ceux-ci sont assez longs pour atteindre le cœur métallique des nanoparticules, tout en restant assez courts afin d'éviter de mener à un réseau désordonné de nanoparticules dû à l'absence de rigidité de la chaîne alkyle, donc à un placement aléatoire dans l'espace de son extrémité.

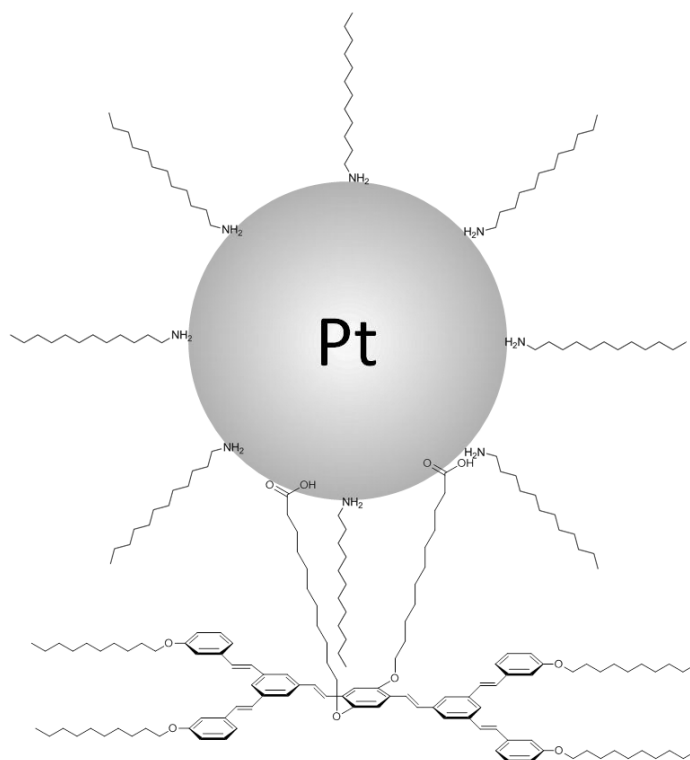


Figure 2. 25 – Modèle à l'échelle de l'interaction attendue entre la molécule fonctionnalisée par des ligands alkyls acide et une nanoparticule de Pt-C₁₂NH₂ (pour simplifier la représentation seuls quelques ligands alkylamines ont été représentés).

Par la suite, cette nouvelle molécule fonctionnalisée est appelée **2C_A** pour indiquer qu'elle comporte des fonctions acides et son dérivé ester est appelé **2C_E**.

3.2. Synthèse

La molécule fonctionnalisée est synthétisée par réaction de Wittig-Hörner entre un cœur fonctionnalisé par les ligands et le synthon Clip comme illustré par le schéma rétrosynthétique de la Figure 2. 26.

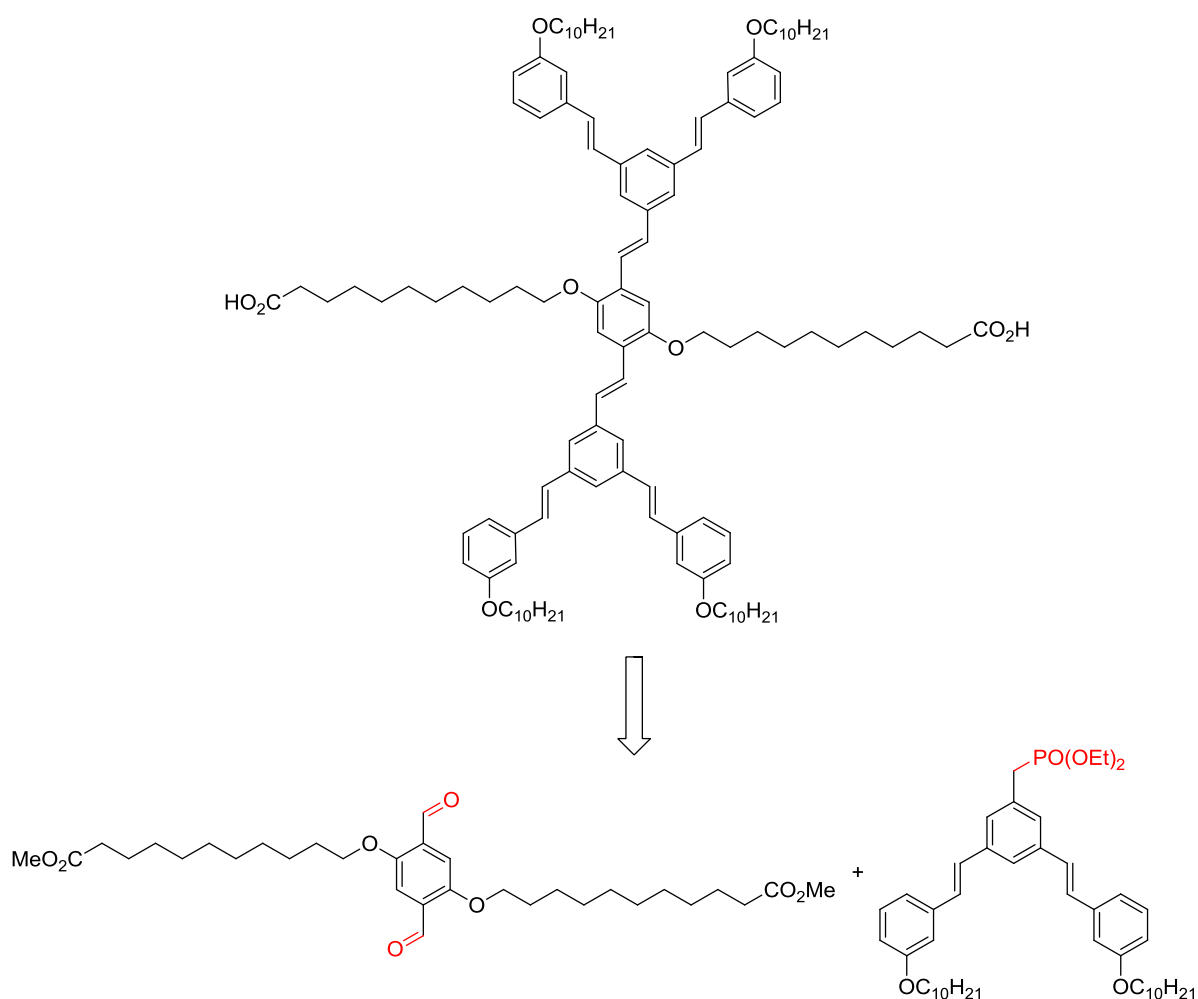


Figure 2. 26 – Rétrosynthèse de la molécule fonctionnalisée par des ligands.

La synthèse débute par l'obtention du cœur fonctionnalisé par des ligands (en bas à gauche de la Figure 2. 26). Ce composé est obtenu par réaction entre un cœur benzénique présentant des fonctions hydroxys (composé **7**, Figure 2. 27) et des ligands présentant d'un côté de la chaîne alkyle un brome, leur permettant de se greffer au cœur *via* une éthérfication de Williamson, et d'un autre côté une fonction ester, afin d'éviter les réactions secondaires qui pourraient avoir lieu s'il y avait directement la fonction acide carboxylique (composé **8**, Figure 2. 27).

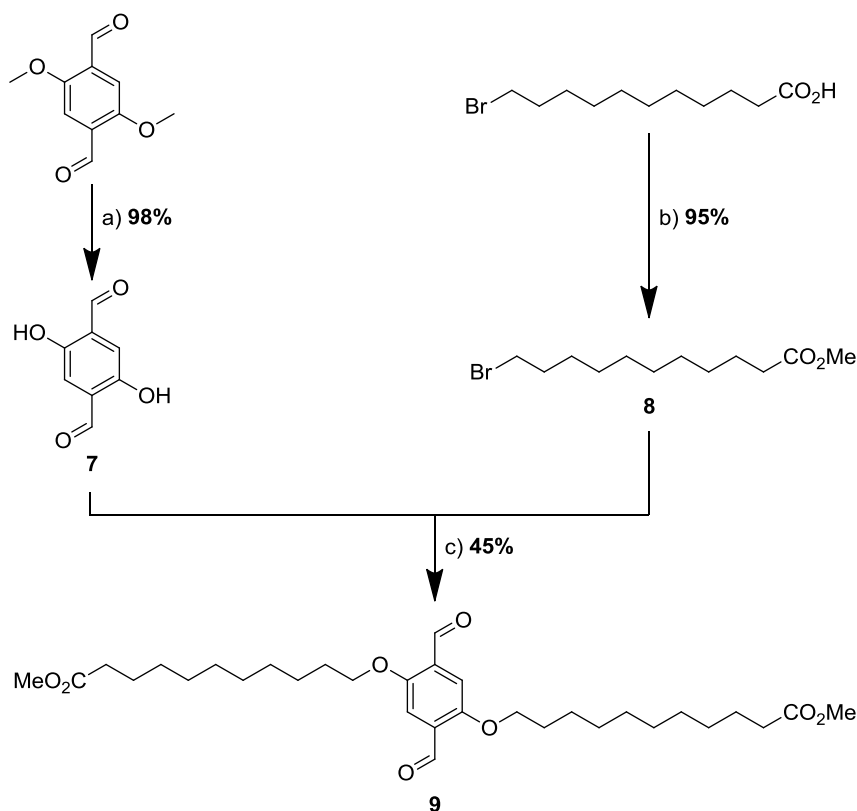


Figure 2. 27 – Synthèse du cœur fonctionnalisée 9. Conditions : a) BBr_3 , DCM, t.a., 24h ; b) H_2SO_4 , MeOH, reflux, 24h ; c) K_2CO_3 , DMF, reflux, 24h.

Différents essais de déprotection ont été effectués pour obtenir le composé **7**. Tout d'abord afin de cliver les groupements méthoxys, l'acide bromhydrique (HBr) en solution dans l'acide acétique a été testé, selon une procédure reportée dans la littérature¹⁶², mais malgré plusieurs essais dans des conditions différentes, cela n'a jamais permis d'obtenir le composé **7**. Finalement, l'utilisation d'une solution de tribromure de bore (BBr_3) dans le dichlorométhane à température ambiante a permis de cliver totalement les fonctions méthoxys sans toucher aux fonctions aldéhydes, le composé **7** étant obtenu pur et de façon quantitative sans avoir besoin de le purifier ultérieurement (Figure 2. 27, réaction a)).

En parallèle, le composé **8** a été synthétisé par estérification de l'acide 11-bromoundécanoïque. Le produit a été obtenu pur avec un rendement quantitatif sans nécessiter non plus de purification (Figure 2. 27, réaction b)).

L'éthérification de Williamson entre les composés **7** et **8** (Figure 2. 27, réaction c)) a alors été effectuée selon la même procédure utilisée pour synthétiser les

alkoxy-benzaldéhydes **5a-c** (Figure 2. 6). Cela a mené au composé **9** avec un rendement correct de 45% après purification par colonne chromatographique puis recristallisation dans l'hexane. Ce rendement, plus faible que celui obtenu lors des étherifications de Williamson précédentes (synthèses des composés **5a-c**, rendements compris entre 80 et 90%), pourrait s'expliquer par les interactions entre les groupements hydroxys et les groupements aldéhydes en ortho. En effet, il a été reporté dans la littérature que des liaisons hydrogène se forment entre ces groupements dans cette configuration¹⁶³, rendant le groupement hydroxy moins réactif lors de l'éthérification.

Le cœur benzénique ainsi substitué est ensuite prêt à réagir avec deux équivalents du synthon **Clip-C₁₀** par réaction de Wittig-Hörner pour former la molécule fonctionnalisée par des ligands et enfin les fonctions ester sont hydrolysées pour obtenir les ligands alkylacides souhaités (Figure 2. 28).

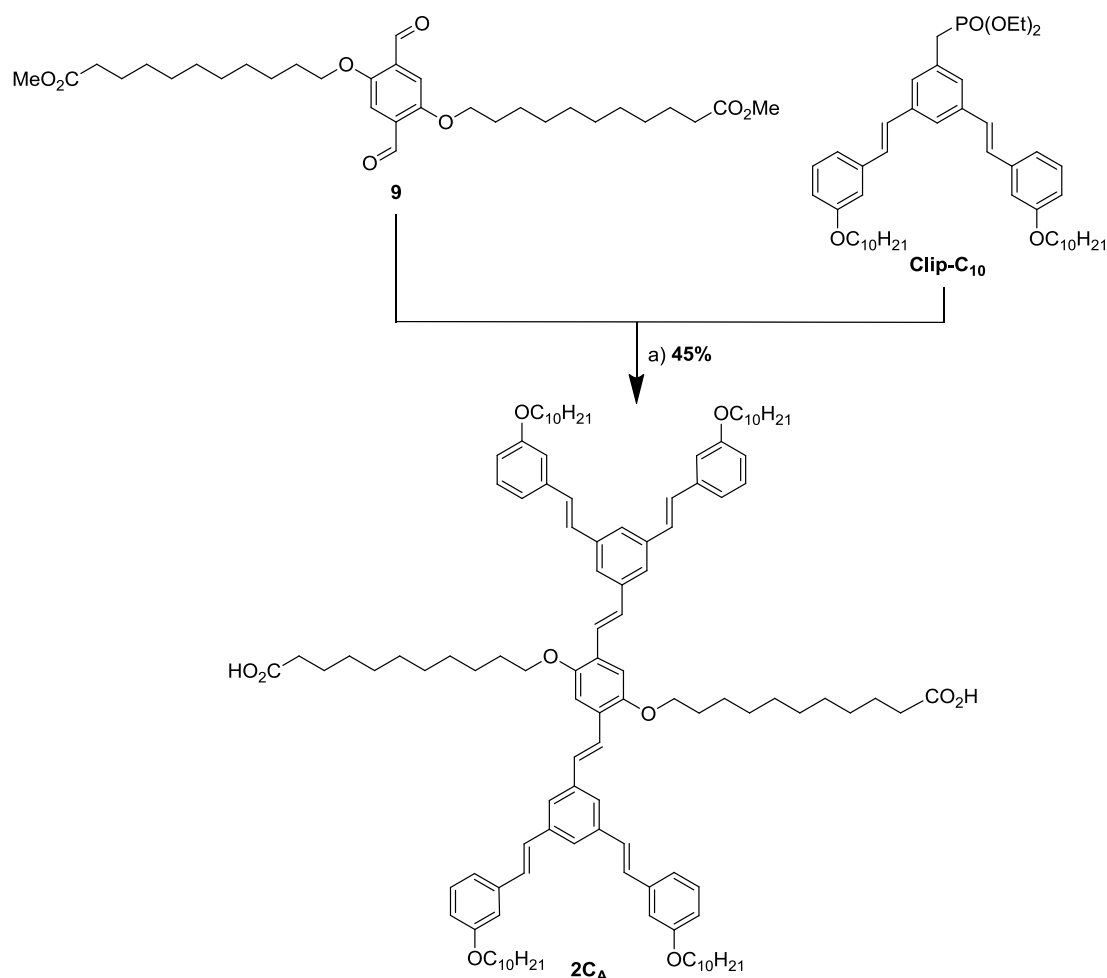


Figure 2. 28 – Synthèse de la molécule fonctionnalisée. Conditions : a) tBuOK, THF, 0°C à t.a., 24h.

En fait, deux voies ont été envisagées pour obtenir le composé final **2C_A**. En effet, la réaction de Wittig-Hörner entre le cœur **9** et le **Clip-C₁₀** puis l'hydrolyse peuvent être effectuées successivement ou en une seule étape.

Tout d'abord, ces réactions ont été effectuées l'une après l'autre. A la suite de la réaction de Wittig-Hörner et après purification par chromatographie le composé fonctionnalisé par des ligands alkylesters **2C_E** a été obtenu. Puis une solution aqueuse de soude a été ajoutée au composé **2C_E** en solution dans le dichlorométhane et ce mélange biphasique a été agité une heure à quarante degrés. Cela a mené à la base conjuguée de l'acide **2C_A** par hydrolyse. Ensuite les solvants (l'eau et le dichlorométhane) ont été évaporés puis le précipité obtenu a été lavé au dichlorométhane. En effet la base conjuguée étant insoluble dans ce solvant, cela a permis d'éliminer dans le filtrat les traces résiduelles d'ester **2C_E**. Enfin le précipité a été acidifié à l'acide chlorhydrique (1M) et extrait au chloroforme (meilleur solvant que le dichlorométhane pour le composé **2C_A** car plus polaire). Ainsi la molécule fonctionnalisée par des ligands alkylacides **2C_A** a été obtenue propre avec un rendement global sur ces deux étapes de 27%.

La stratégie en une étape quant à elle est basée sur l'idée que puisque qu'une base, le *tert*-butylate de potassium (tBuOK), est utilisée lors de la réaction de Wittig-Hörner, cette base peut également servir à hydrolyser les fonctions esters. Afin d'éviter les réactions secondaires entre les fonctions acides et les fonctions aldéhydes et phosphonates présentes avant la fin de la réaction de Wittig-Hörner, tout d'abord seuls deux équivalents de tBuOK ont été ajoutés et le milieu réactionnel a été agité deux heures. Ensuite un excès de tBuOK a été ajouté au milieu réactionnel et celui-ci a été laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Après purification sur colonne chromatographique le composé **2C_A** a été obtenu pur avec un rendement de 45%. Cette stratégie est donc non seulement plus simple mais également plus efficace que celle en deux étapes.

3.3. Caractérisations

Les molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN du proton et du carbone, analyses élémentaires, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible (absorption et fluorescence). Ces caractérisations sont présentées en annexe et les résultats de spectroscopie UV-visible sont détaillés dans cette partie.

3.3.1. Spectres d'absorption UV-visible de la molécule fonctionnalisée par des ligands **2C_A**

Les spectres d'absorption UV ont été réalisés dans le chloroforme à 20°C, dans une gamme de concentrations comprises entre 10^{-6} mol.L⁻¹ et 10^{-5} mol.L⁻¹.

Afin d'observer l'influence des ligands sur les propriétés photophysiques du composé **2C_A**, le spectre d'absorption UV-visible de ce composé a été enregistré et comparé à celui du synthon **Clip-C₁₀**, ainsi qu'au spectre d'absorption de la molécule **TriPPV** modèle (Figure 2. 29).

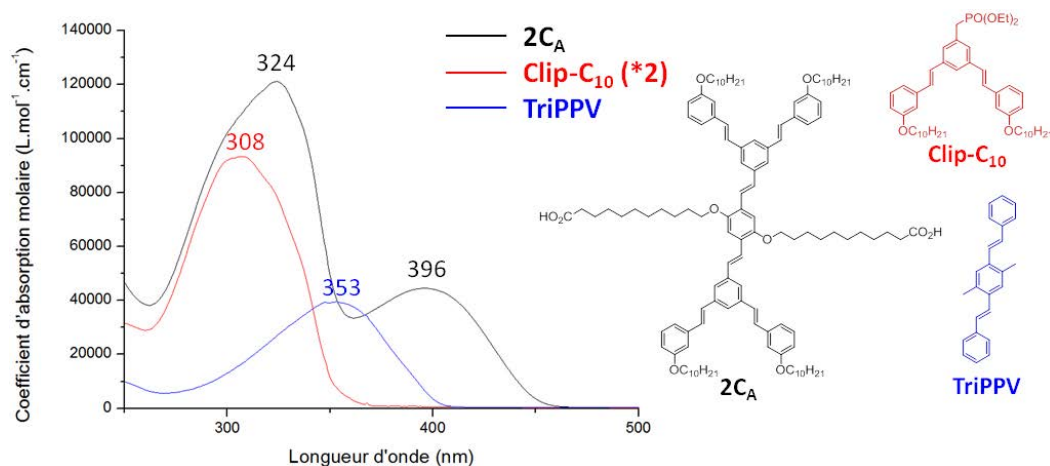


Figure 2. 29 – Spectres d'absorption UV-visible du composé **2C_A**, du synthon **Clip-C₁₀** et de la molécule modèle **TriPPV**.

Le spectre d'absorption du composé **2C_A** présente une bande principale centrée à 324 nm, due aux fonctions « clip moléculaire », ainsi qu'une bande secondaire centrée à 396 nm, due au cœur TriPPV fonctionnalisé par les ligands alkylacides. Cette bande secondaire est probablement due au cœur TriPPV, même si elle présente un important

effet bathochrome par rapport à la molécule **TriPPV** modèle, suite à la substitution du cœur par les ligands.

Des tentatives de synthèse d'un composé TriPPV modèle fonctionnalisé par des ligands alkylacides ont été effectuées, afin de mieux comprendre l'influence des ligands sur le spectre d'absorption du composé **2C_A**. Cependant ces tentatives de synthèse se sont révélées infructueuses et ce composé modèle n'a pas pu être isolé à ce jour.

La valeur du coefficient d'absorption molaire au maximum d'absorption du composé **2C_A** ($\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$) est de $121198 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est légèrement supérieure au ϵ de la molécule bifonctionnelle **2C₁₀** ($\epsilon = 111545 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), la présence des ligands semble donc augmenter quelque peu les coefficients d'absorption molaire, ce qui peut être dû au même effet observé avec l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles dans la partie précédente, à savoir l'effet de la masse croissante des chaînes alkyles, qui pourrait amortir davantage les fluctuations de torsion du squelette.

3.3.2. Spectroscopie de fluorescence des molécules fonctionnalisées par des ligands

Les spectres d'émission et d'excitation ont été réalisés dans le chloroforme à 20°C, sur les mêmes échantillons ayant été analysés précédemment en spectroscopie UV-visible, à savoir le composé **2C_A**, le synthon **Clip-C₁₀**, ainsi que la molécule **TriPPV** modèle (Figure 2. 30).

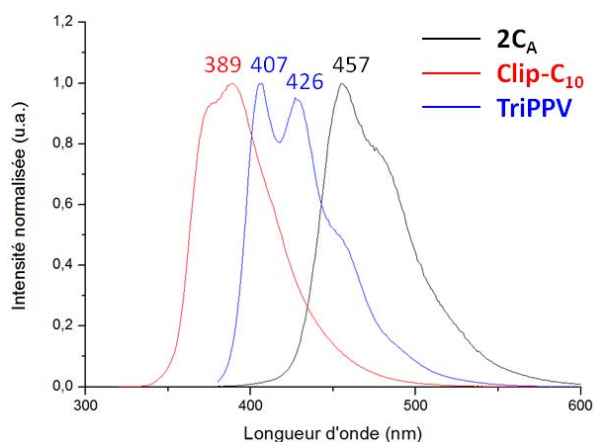


Figure 2. 30 – Spectres d'émission du composé **2C_A**, du synthon **Clip-C₁₀** et de la molécule **TriPPV** modèle.

Les spectres d'émission sont obtenus en excitant les composés à leur maximum d'absorption, soit à 324 nm pour le composé **2C_A**, à 308 nm pour le synthon **Clip-C₁₀** et à 353 nm pour la molécule **TriPPV** modèle. Le spectre du composé **2C_A** présente un maximum d'émission vers 457 nm, la structure du spectre étant cependant légèrement différente de celle du synthon **Clip-C₁₀** et de la molécule **TriPPV** modèle, ceci après ajout des ligands alkylacides. Par rapport à la molécule bifonctionnelle **2C₁₀** (maxima d'émission à 418 et 446 nm) un effet bathochrome est observé, dû également à la présence des groupements alkoxy sur le benzène central de la molécule, ce qui augmente légèrement la conjugaison générale. Le spectre d'émission du composé **2C_A** a également été enregistré pour une excitation à 396 nm, le spectre obtenu se superpose totalement avec celui de la Figure 2. 30 (excitation à 324 nm).

Les spectres d'excitation de ces molécules ont également été enregistrés à leurs pics d'émission. Dans tous les cas ces spectres obtenus sont similaires aux spectres d'absorption des molécules respectives. Il peut être conclu que dans chaque cas, une seule espèce est présente à l'état excité.

3.4. Formation de réseaux de molécules fonctionnalisées par des ligands

Les auto-assemblages et leur observation par microscopie à effet tunnel (STM) ont à nouveau été effectués dans l'équipe du Dr. Charra (CEA, LEPO). Le protocole de dépôt des solutions des molécules **2C_E** et **2C_A** est identique à celui des molécules **2C₁₂** et **2C₁₄**.

3.4.1. Observations STM de la molécule à ligands esters **2C_E**

Tout d'abord le composé **2C_E** a été imagé, afin d'observer la formation d'auto-assemblages sans l'influence des fonctions acides, qui pourraient former des liaisons hydrogène entre elles et donc modifier l'auto-assemblage obtenu.

Les dépôts ont été effectués dans les mêmes conditions que pour l'observation des réseaux auto-assemblés de molécules bifonctionnelles **2C₁₂** et **2C₁₄**, c'est-à-dire à

une concentration de 10^{-4}M dans le phényloctane à température ambiante. Les images STM obtenues sont présentées sur la Figure 2. 31.

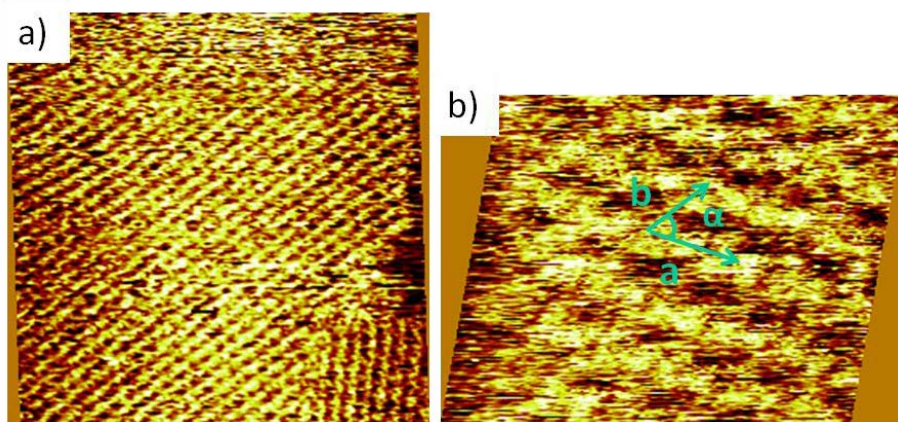


Figure 2. 31 - a) Image STM sur une longue-distance du composé 2C_E ($V = -470\text{ mV}$, $I = 20\text{ pA}$, $70 \times 70\text{ nm}^2$); b) Image STM sur courte distance du composé 2C_E ($V = -653\text{ mV}$, $I = 38\text{ pA}$, $16 \times 16\text{ nm}^2$).

Une organisation régulière des molécules sur la surface est observée, les domaines font jusqu'à 70 nm^2 (Figure 2. 31, a)). Cependant la résolution des images ne permet pas de déterminer avec certitude le motif d'assemblage des molécules sur HOPG. Les paramètres de maille mesurés pour ce réseau sont $a = 2,8\text{ nm}$; $b = 2,8\text{ nm}$ et $\alpha = 66^\circ$ (Figure 2. 31, b)). Les incertitudes sont plus importantes (environ 10%) du fait de la résolution limitée de ces images STM. Ces valeurs sont néanmoins incompatibles avec celles obtenues pour les réseaux nanoporeux, ainsi que pour les réseaux compacts de molécules bifonctionnelles (2C_{10} , 2C_{12} et 2C_{14}), le motif d'auto-assemblage est donc différent. La taille d'une maille de ce réseau étant plus petite que celle du réseau nanoporeux formé par le composé 2C_{10} (Figure 2. 3), le réseau formé est probablement dense (absence de cavités). Le problème de résolution peut être dû aux interactions entre les ligands alkylesters et la pointe STM, en effet si les ligands ne sont pas adsorbés sur la surface d'HOPG mais s'orientent perpendiculairement à la surface, ils peuvent interférer avec la pointe et générer du « brouillard, » comme cela a pu être constaté lors d'études sur des composés présentant des groupements s'étendant vers la troisième dimension dans le cadre de la thèse d'Antoine Colas⁶.

En se déplaçant en différentes régions de la surface il n'a pas été possible d'obtenir d'images plus nettes. De plus, la principale difficulté rencontrée lors des

observations STM de ces réseaux est la reproductibilité. En effet ces images ont été obtenues lors du premier dépôt de **2C_E** sur HOPG, cependant dans le but d'obtenir des images mieux résolues, d'autres dépôts ont été effectués dans les mêmes conditions. A la suite de ces nouveaux essais, soit aucun réseau n'a été imagé (bien que la qualité de la pointe STM et du substrat soient vérifiés systématiquement juste avant le dépôt par observation du réseau atomique d'HOPG, ce qui exclut que le problème puisse venir de la pointe ou du substrat), soit les images obtenues n'avaient pas de meilleure résolution. Il en a été conclu que les conditions de stabilité de l'assemblage sont à optimiser.

En raison de la présence des fonctions esters, le composé **2C_E** est plus polaire que les molécules bifonctionnelles **2C₁₂** ou **2C₁₄**, il peut donc être solubilisé dans des solvants plus polaires. Un dépôt a donc été effectué dans le 1-décanol, cependant il n'a pas été possible d'imager la surface dans ce solvant. En effet bien que celui-ci ait pu être utilisé en STM lors de certaines études¹⁸, l'imagerie STM avec ce solvant est très délicate car il est polaire, ce qui implique qu'il peut y avoir conduction ionique, le courant ionique présent sur toute la surface immergée de la pointe étant alors supérieur au courant tunnel utilisé pour former l'image, qui lui n'est présent que sur quelques atomes à l'apex de la pointe.

3.4.2. Observations STM de la molécule à ligands acides **2C_A**

Malgré des auto-assemblages difficiles à interpréter avec la molécule à ligands esters **2C_E**, les observations ont été poursuivies avec la molécule à ligands acides **2C_A** puisqu'il s'agit de la molécule d'intérêt dans ce projet.

Tout d'abord cette molécule a été déposée sur HOPG dans les mêmes conditions que lors du premier dépôt du composé **2C_E**, à savoir en solution dans le phényloctane, à une concentration de 10⁻⁴M. A nouveau les images ont été difficiles à obtenir, très floues et donc compliquées à interpréter. Les problèmes rencontrés avec le composé **2C_A** sont donc les mêmes qu'avec le **2C_E**. Les images STM les plus nettes sont présentées en Figure 2. 32.

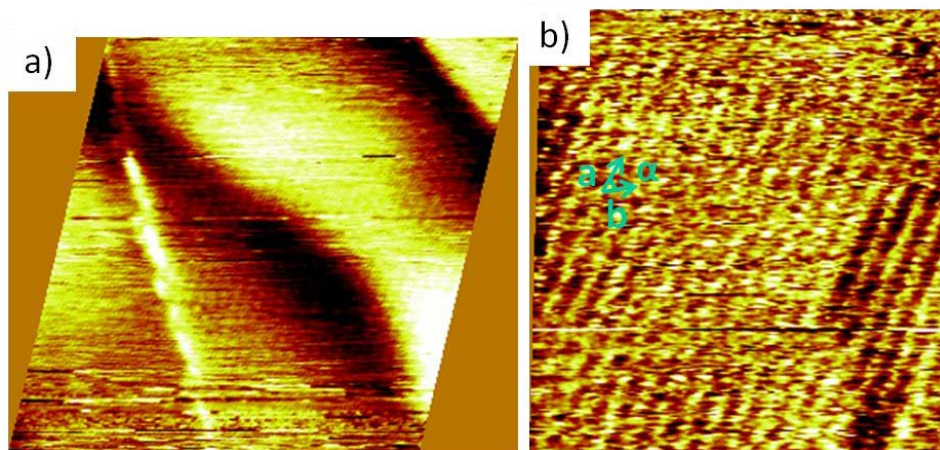


Figure 2. 32 - a) Image STM sur une longue-distance du composé $2C_A$ ($V = -818$ mV, $I = 14$ pA, 70×70 nm²); b) Image STM sur courte distance du composé $2C_A$ ($V = -653$ mV, $I = 10$ pA, 42×42 nm²).

A nouveau une organisation régulière des molécules sur la surface est observée, semblable à celle obtenue pour l'auto-assemblage du composé $2C_E$, sur des domaines faisant au moins 70 nm² (Figure 2. 32 a)). Les paramètres de maille mesurés sur cette image sont $a = 2,7$ nm ; $b = 2,7$ nm et $\alpha = 66^\circ$ avec encore une incertitude de 10% du à la faible résolution des images (Figure 2. 32 b)). Ces paramètres sont proches de ceux obtenus pour l'auto-assemblage du composé $2C_E$, les fonctions acides ne semblent donc pas avoir d'influence par rapport au réseau obtenu avec des molécules fonctionnalisées par des ligands alkylesters. Cependant la résolution des images obtenues n'est pas suffisante pour déterminer avec précision les motifs d'auto-assemblage, bien que, comme pour les réseaux formés par l'auto-assemblage du composé $2C_E$, il s'agisse probablement d'un réseau dense également.

L'obtention de réseaux denses pouvant être due à une trop grande densité de molécules sur la surface, l'étude a été renouvelée avec des dépôts à plus haute dilution du composé $2C_A$ ($c = 10^{-6}$ M), pour favoriser l'obtention de réseaux nanoporeux. Les images STM obtenues sont présentées en Figure 2. 33.

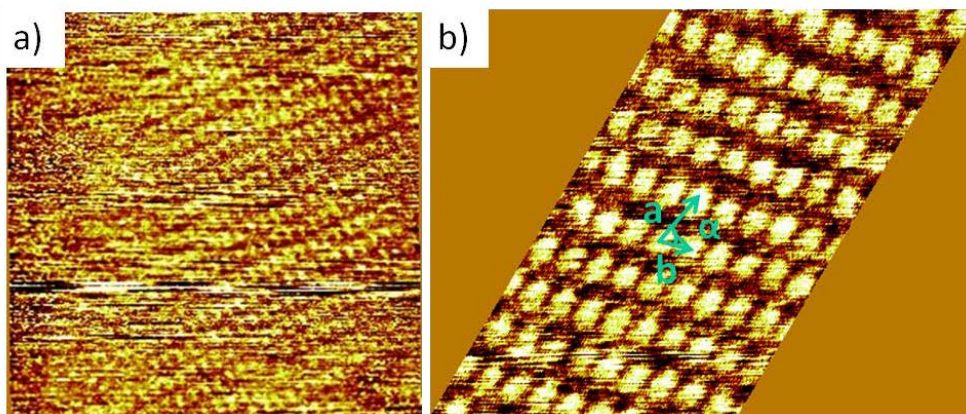


Figure 2. 33 - a) Image STM sur une longue-distance du composé $2C_A$ ($V = -965$ mV, $I = 17$ pA, 90×90 nm²) ; b) Image STM sur courte distance du composé $2C_A$ ($V = -877$ mV, $I = 17$ pA, 30×30 nm²).

Un réseau régulier est alors observé, différent de ceux obtenus précédemment à plus haute concentration. Ce réseau s'étend sur des domaines d'au moins 90 nm² (Figure 2. 33 a)), les paramètres de maille de ce réseau étant $a = 3,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$; $b = 2,1 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ et $\alpha = 65^\circ \pm 3^\circ$ (Figure 2. 33 b)). Ces paramètres correspondent à ceux obtenus pour des réseaux nanoporeux de molécules $2C_{10}$ (Figure 2. 3), le composé $2C_A$ s'auto-assemble donc suivant le même motif. Les cavités sont situées entre deux molécules le long de l'axe correspondant au paramètre de maille b (Figure 2. 33 b)), cependant celles-ci sont moins visibles que dans le cas des réseaux de molécules bifonctionnelles simples car la présence du groupement alkoxy au niveau du cœur de la molécule augmente la densité électronique en ce point et donc l'image de la molécule perd sa forme caractéristique « en os » habituellement observée en STM.

Il est à noter que plusieurs tentatives ont été effectuées dans ces conditions pour obtenir ces images, plusieurs régions de la surface ont été balayées avant d'en trouver une où un réseau est formé et a pu être imagé correctement. Il y a donc un problème important de reproductibilité avec les molécules $2C_A$, ce qui implique de nombreux jours d'observations pour obtenir ces images. L'utilisation nécessaire de très faibles concentrations fait que les molécules de contaminants peuvent entrer en concurrence avec les molécules d'intérêt pour l'adsorption sur la surface. De grandes zones de la surface ne sont alors plus accessibles, et des contaminants peuvent s'insérer dans les réseaux auto-assemblés. Ce changement de la concentration seuil de formation des réseaux nanoporeux peut être dû à la structure des molécules fonctionnalisées, qui modifie les interactions avec le solvant (chapitre 1, Figure 1. 3). En particulier, la perte

d'entropie par adsorption pourrait être accrue par la physisorption des chaînes alkyles sur le substrat plutôt que leur orientation vers la troisième dimension. Le positionnement des ligands alkylacides va donc être déterminé par modélisation.

Puisque le réseau nanoporeux espéré a finalement été obtenu, il n'y a pas eu d'autres tentatives pour trouver des conditions de dépôts plus reproductibles et menant à des images mieux résolues.

3.4.3. Modélisation des réseaux de molécules fonctionnalisées par des ligands

Différents modèles théoriques d'auto-assemblages ont été étudiés afin d'essayer de déterminer le motif du réseau obtenu lors du dépôt sur HOPG des molécules fonctionnalisées par des ligands. La modélisation a été effectuée en respectant la règle de l'épitaxie des chaînes alkyles sur HOPG⁵⁴.

Tout d'abord les molécules peuvent s'organiser selon le même motif d'auto-assemblage que les molécules **2C₁₀**, comme c'est le cas lors du dernier dépôt (Figure 2. 33). Les ligands alkylesters ou alkylacides peuvent s'étendre vers la troisième dimension ou bien s'adsorber sur le graphite dans les cavités, en effet la taille des cavités est suffisante pour que deux ligands puissent s'adsorber (Figure 2. 34). De plus dans le cas des ligands alkylacides, une liaison hydrogène pourrait être formée entre les fonctions acides, stabilisant l'auto-assemblage comme illustré sur la Figure 2. 34, dans la cavité de droite.

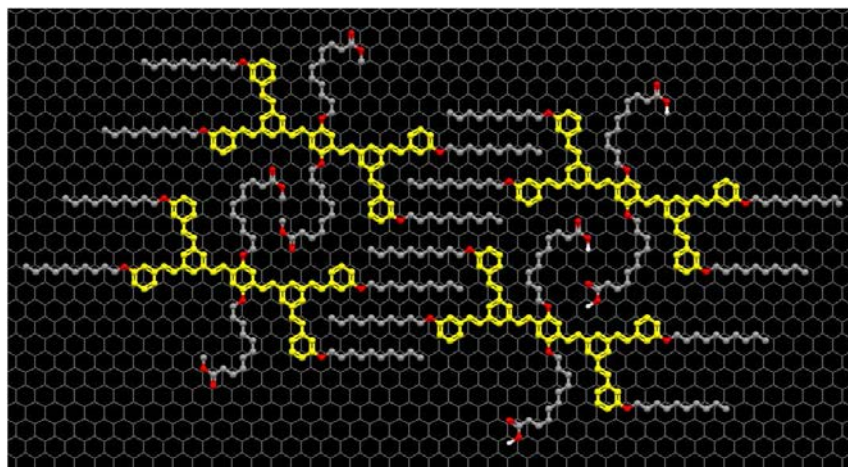


Figure 2. 34 – Modèle associé au réseau nanoporeux constitué de molécules fonctionnalisées dont les ligands sont adsorbés dans les cavités. A gauche ligands alkylesters (composé **2C_E**) ; A droite ligands alkylacides (composé **2C_A**).

Les paramètres de maille sont donc les mêmes que pour le réseau nanoporeux de molécules $2C_{10}$: $a = 3,9 \text{ nm}$; $b = 2,1 \text{ nm}$ et $\alpha = 65^\circ$. Dans cette configuration, les ligands alkylacides peuvent être physisorbés dans les cavités du réseau nanoporeux. Cependant, à cause des nombreux angles de torsions engendrés, il est plus favorable pour ces ligands de pointer perpendiculairement à la surface. Ainsi dans le cas des réseaux présentant ces paramètres de maille, les ligands sont probablement orientés vers la troisième dimension, ce qui pourrait leur permettre ensuite d'interagir avec les nanoparticules.

D'autres modèles ont été réalisés afin de déterminer le motif d'auto-assemblage des molécules fonctionnalisées par des ligands lorsqu'un réseau dense est obtenu.

A nouveau dans l'hypothèse où les ligands sont orientés vers la troisième dimension, un autre modèle a été réalisé, plus dense en molécules sur la surface. Les ligands ne sont pas représentés puisqu'ils sont dirigés perpendiculairement à la surface (Figure 2. 35, seul l'atome d'oxygène liant les ligands aux molécules est représenté).

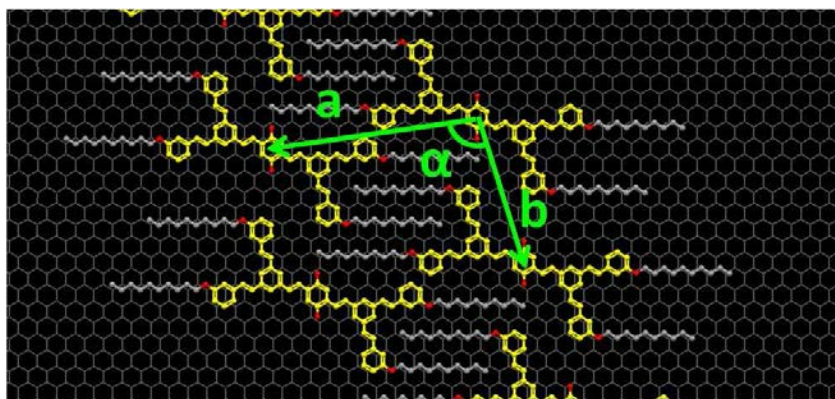


Figure 2. 35 – Modèle associé au réseau constitué de molécules fonctionnalisées dont les ligands sont dirigés perpendiculairement à la surface.

Les paramètres de maille de ce réseau sont $a = 2,7 \text{ nm}$; $b = 1,9 \text{ nm}$ et $\alpha = 83^\circ$. Ces valeurs ne correspondent pas aux valeurs expérimentales mesurées pour les différents réseaux obtenus, les molécules ne s'organisent donc ainsi.

Dans le cas où les ligands sont adsorbés sur HOPG, l'organisation des molécules pourrait être dirigée par les liaisons hydrogène entre les fonctions acides. Un premier réseau a été modélisé suivant cette hypothèse (Figure 2. 36).

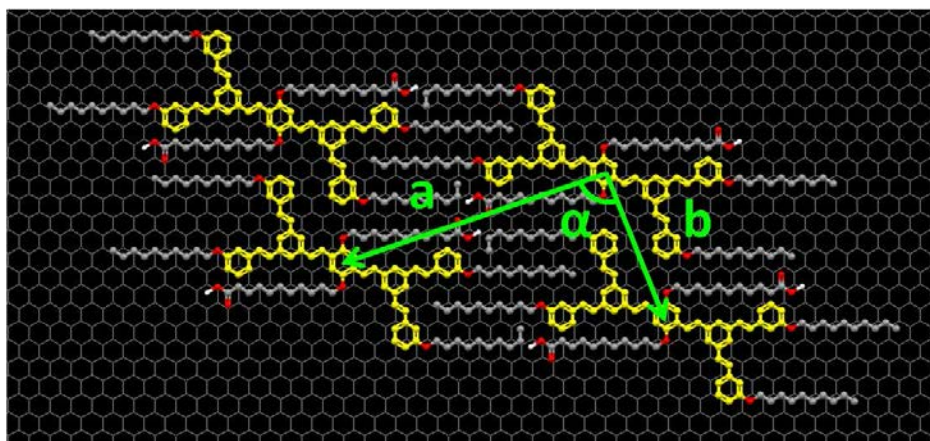


Figure 2. 36 – Modèle associé au réseau constitué de molécules fonctionnalisées dont les ligands sont adsorbés sur la surface, avec des liaisons hydrogène entre les fonctions acides.

Dans ce modèle, les chaînes alkyles des ligands sont adsorbées sur la surface linéairement, cette conformation est donc plus favorable que celle illustrée en Figure 2. 34. Les paramètres de maille sont $a = 3,2 \text{ nm}$; $b = 1,9 \text{ nm}$ et $\alpha = 85^\circ$, ces valeurs sont très différentes de celles mesurées expérimentalement, ce modèle ne correspond donc pas non plus aux auto-assemblages obtenus.

Un autre réseau a été modélisé suivant la même hypothèse, avec une densité plus faible de molécules sur la surface (Figure 2. 37).

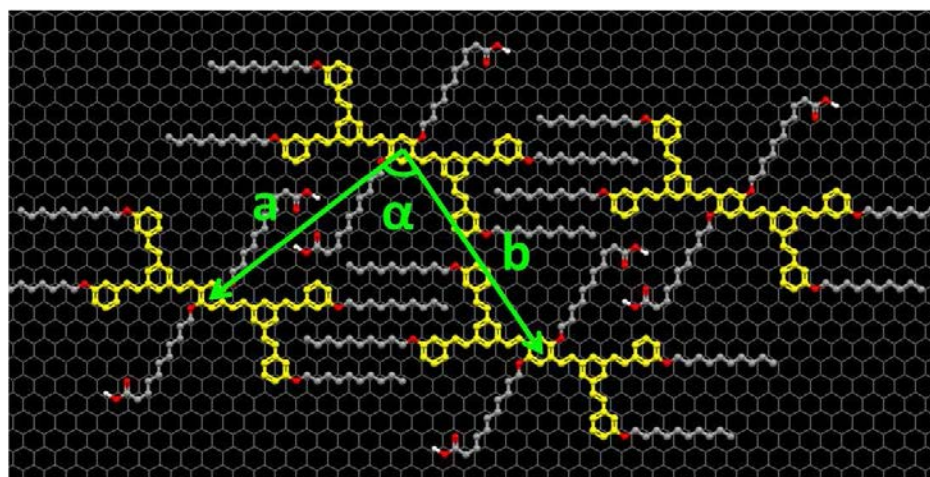


Figure 2. 37 – Deuxième modèle associé au réseau constitué de molécules fonctionnalisées dont les ligands sont adsorbés sur la surface, avec des liaisons hydrogène entre les fonctions acides.

Les paramètres de maille calculés pour ce réseau sont alors $a = 2,8 \text{ nm}$; $b = 2,8 \text{ nm}$ et $\alpha = 86^\circ$. Ces paramètres sont compatibles avec ceux mesurés pour les

réseaux des molécules **2C_E** et **2C_A** lors des dépôts dans le phényloctane à une concentration de 10^{-4}M , excepté pour la valeur de l'angle qui se situe entre 63° et 66° expérimentalement (Figure 2. 31 et Figure 2. 32). Il pourrait donc s'agir du motif d'auto-assemblage obtenu pour ces réseaux. Il n'est pas surprenant d'avoir la même organisation pour les molécules présentant des fonctions esters que pour les molécules acides, car des liaisons hydrogène peuvent également se former entre les fonctions ester et mener à un auto-assemblage dirigé par celles-ci¹⁶⁴.

3.4.4. Discussion

Les différentes modélisations ont permis de déterminer les motifs d'auto-assemblage obtenus lors des dépôts de molécules fonctionnalisées par des ligands.

Pour les dépôts à haute concentration ($c = 10^{-4}\text{M}$) les molécules sont disposées sur la surface de telle sorte que les ligands peuvent s'adsorber sur HOPG et interagir entre eux *via* des liaisons hydrogène entre leurs fonctions esters ou acides (Figure 2. 37). Cependant l'adsorption de ces ligands sur la surface n'est pas prouvée car les images ne sont pas suffisamment nettes pour pouvoir interpréter avec certitude le motif d'auto-assemblage obtenu. Les ligands pourraient également s'étendre vers la troisième dimension, ce qui justifierait les difficultés à imager le réseau puisque ces ligands pourraient alors interagir avec la pointe STM et ainsi générer du « brouillard ».

Dans le cas des dépôts à faible concentration ($c = 10^{-6}\text{M}$) les molécules s'auto-assemblent selon le même motif observé pour les réseaux de molécules **2C₁₀**. Entre deux molécules adjacentes il y a probablement une cavité car bien que celle-ci soit de taille suffisante pour y accueillir les ligands, ceux-ci ne peuvent s'y adsorber que suivant une conformation tordue des chaînes alkyles, ce qui n'est pas favorable (Figure 2. 34). Ainsi il est plus probable que les ligands se dirigent vers la troisième dimension, ce qui justifie à nouveau les difficultés à imager le réseau.

3.4.5. Détermination de la position des ligands par mesure de l'angle de goutte

Afin de confirmer l'orientation des ligands alkylacides, une autre étude a été effectuée par le doctorant Farid Kameche au sein du Laboratoire d'Electronique et nanoPhotonique Organique (CEA), il s'agit de la mesure de l'angle de goutte. Le but est de déterminer si une surface d'HOPG devient plus hydrophile après ajout des molécules **2C_A**. A titre de comparaison l'expérience a également été menée avec les molécules **2C₁₀**.

Pour cela une goutte d'eau a été déposée sur du graphite HOPG fraîchement clivé, puis sur un réseau de **2C₁₀** auto-assemblé sur HOPG et enfin sur un réseau de **2C_A** auto-assemblé sur HOPG. S'il y a un changement de la nature de la surface, l'angle de goutte varie. Cette expérience est souvent utilisée pour vérifier le passage « hydrophile vers hydrophobe » lorsqu'une monocouche hydrophobe, de l'octadecyltrichlorosilane par exemple, est greffée à la surface du verre ou d'un substrat de silicium¹⁶⁵. Les résultats obtenus lors de l'expérience sont reportés dans le Tableau 2. 4.

Surface	HOPG	2C₁₀ sur HOPG	2C_A sur HOPG
Angle de goutte	66°	63°	55°

Tableau 2. 4 – Angle de goutte d'eau mesuré sur les différentes surfaces.

Dans le cas du graphite HOPG seul, l'angle obtenu est de 66°, ce qui signifie que la surface est hydrophile puisque cette valeur est inférieure à 90°. Ce résultat est en accord avec la littérature¹⁶⁶, en effet lorsqu'il est fraîchement clivé, le graphite HOPG présente une surface hydrophile, son caractère hydrophobe n'apparaissant qu'après exposition à l'air ambiant pendant plus d'une heure, ceci dû à la contamination de sa surface par des hydrocarbures présents dans l'air. En effet, ces molécules présentent une forte affinité avec la surface d'HOPG sur laquelle elles peuvent se physisorber, cette propriété ayant même été utilisée pour réaliser les premiers auto-assemblages supramoléculaires sur surface⁵⁰.

Lors de l'ajout du composé **2C₁₀** sur HOPG l'angle diminue de 3°, la surface est donc un peu plus hydrophile. Enfin lors de l'ajout du composé **2C_A** sur HOPG, l'angle mesuré est de 55°, cette différence semble indiquer que les groupements acides sont dirigés perpendiculairement à la surface, rendant la surface encore plus hydrophile.

Néanmoins l'écart est assez faible et cela peut s'expliquer par la faible proportion de fonctions acides sur l'ensemble de l'échantillon.

Maintenant que l'auto-assemblage et la conformation des molécules de **2C_A** sur HOPG ont été déterminés, la possibilité de capter des nanoparticules va être étudiée.

3.5 Ajout de nanoparticules dans les réseaux de molécules fonctionnalisées par des ligands

Les ligands à fonction acide carboxylique ont été sélectionnés afin de pouvoir tester s'il était possible de réaliser un échange avec les ligands alkylamines des nanoparticules et ainsi stabiliser ces dernières dans les réseaux auto-assemblés nanoporeux.

3.5.1. Etude préliminaire avec des SAMs

Afin de déterminer si les nanoparticules déposées sur une surface présentant des fonctions acides peuvent y être immobilisées, une étude préliminaire a été réalisée avec des SAMs de molécules de dodécane-thiol (DDT) et de 11-mercapto-1-undecanol (MUA) sur Au(111). Cette étude a également été réalisée par Farid Kameche.

Trois SAMs ont été préparées. La première avec du DDT, la seconde avec du MUA et la dernière avec un mélange des deux molécules (une molécule de MUA pour quatre molécules de DDT). La différence entre les deux premières SAMs est la fonction chimique en surface, dans le cas du DDT, il s'agit d'un méthyle et dans le cas du MUA, c'est une fonction acide carboxylique. Ensuite, chaque SAM a été immergée durant quelques heures dans une solution de nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂ dans l'heptane, de concentration $c = 10^{-5}M$. Ces trois SAMs ont ensuite été séchées puis analysées en MEB-HR, un blanc a également été préparé en immergeant un substrat d'Au(111) monocristallin dans la même solution de nanoparticules (Figure 2. 38).

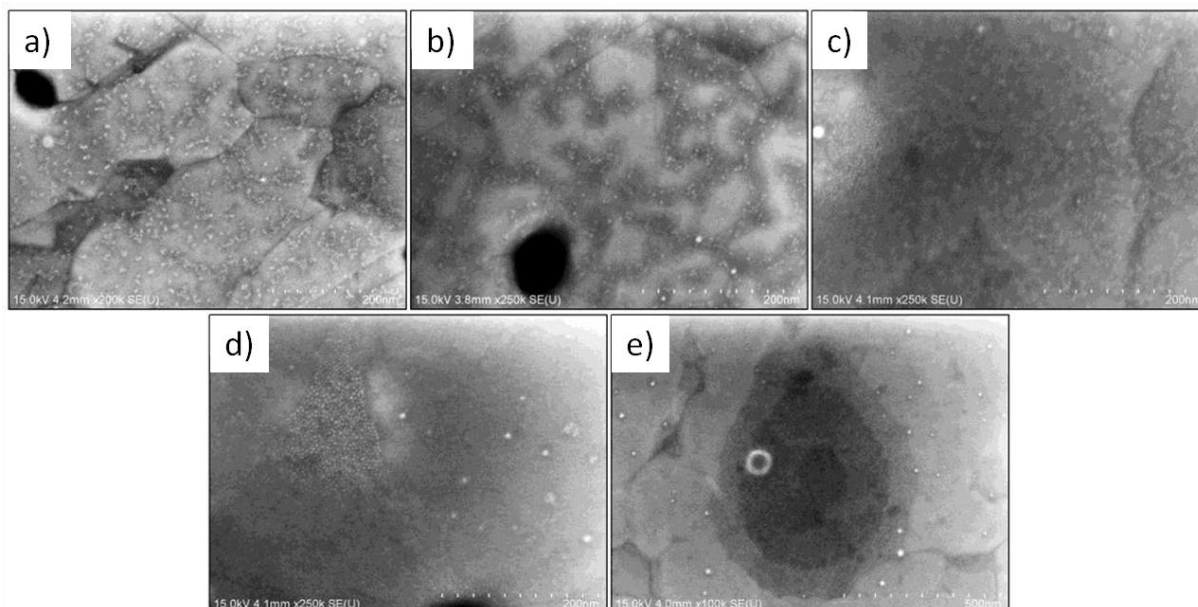


Figure 2. 38 – Images MEB-HR de nanoparticules de $\text{Pt-C}_{18}\text{NH}_2$: a) sur $\text{Au}(111)$; b) sur une SAM de DDT ; c) sur une SAM de DDT-MUA ; d) sur une SAM de MUA en monocouche et e) plusieurs couches.

Le blanc montre qu'il n'y a pas d'organisation particulière des nanoparticules sur $\text{Au}(111)$, avec une densité de nanoparticules sur une surface très faible (Figure 2. 38 a)). Concernant l'échantillon avec la SAM de DDT, le constat est très similaire à celui fait pour le blanc (Figure 2. 38 b)). Concernant le mélange DDT-MUA (4:1), deux types d'arrangements de nanoparticules sont visibles : le premier est semblable à ce qui a été observé pour le blanc et l'échantillon avec la SAM de DDT, le second consiste en une augmentation de la densité de nanoparticules sur la surface, mais sans réelle organisation. Cet arrangement semble être dû au MUA, en effet pour le dernier échantillon qui est une SAM de MUA, les nanoparticules sont présentes en domaines compacts (Figure 2. 38 d)) et parfois même des multicouches sont visibles (Figure 2. 38 e)).

Ces domaines compacts de nanoparticules peuvent être dus à la faible affinité entre la surface polaire de la SAM de MUA et les ligands alkylamines apolaires des nanoparticules (en effet les fonctions amines étant liées au cœur métalliques des nanoparticules, ce sont les parties alkyles des ligands qui entrent en contact avec la surface de la SAM).

Pour conclure, cette étude laisse paraître que le dépôt successif de **2C_A** puis de nanoparticules de platine n'est peut être pas la meilleure solution car il y aura probablement la formation de domaines compacts, comme observé avec la SAM de MUA.

3.5.2. Echange de ligands entre les molécules fonctionnalisées par des ligands et les nanoparticules

Les expériences précédentes ayant montré qu'il n'est pas possible de réaliser l'échange de ligands directement à partir de molécules fonctionnalisées immobilisées sur une surface, une autre voie a alors été tentée. Un échange de ligands en solution a ainsi été réalisé, entre ceux initialement présents sur les nanoparticules et ceux des molécules de **2C_A** et le matériau résultant a été auto-assemblé. Le protocole de l'échange de ligand est basé sur la littérature¹⁶⁷.

Pour cela, des nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂ ont été mises en solution dans le chloroforme avec deux équivalents du composé **2C_A** (étant un test préliminaire et ne sachant pas à quel point cet échange de ligands allait fonctionner, l'excès du nouveau ligand a été privilégié). Ensuite le solvant a été évaporé et un solide a été obtenu. Ce solide a été lavé à l'éthanol afin d'éliminer l'oleylamine qui n'est plus en interaction avec les nanoparticules, et enfin le produit obtenu est remis en solution dans le chloroforme.

Cette solution a été analysée par infrarouge, en effet c'est une technique très utilisée pour caractériser les échanges de ligands. Le spectre obtenu est présenté en bleu sur la Figure 2. 39. Sur la même figure sont présents en vert le spectre du composé **2C_A** seul, en rouge le spectre des nanoparticules de Pt-C₁₈NH₂ seules et en noir le spectre des ligands oleylamine seuls. Ces spectres ont été réalisés avec le Dr. Tremblay (MONARIS, CNRS) sur un spectromètre Bruker Equinox 55 par réflexion. Un volume de 10 μ L a été déposé sur un miroir et des spectres par réflexion ont été enregistrés. Dès lors que les pics caractéristiques du solvant ne sont plus visibles, cela signifie que les spectres sont faits sur un film mince de particules ou molécules. Bien que les spectres aient été réalisés sur une large gamme de nombre d'onde (4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1}), seule la gamme de 1800 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} est illustrée en Figure 2. 39, car c'est dans cette gamme que se trouvent les bandes d'élongations caractéristiques des élongations symétriques $\nu_s(\text{COO}^-)$

et antisymétriques $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ des fonctions carboxylates à 1370 cm^{-1} et 1594 cm^{-1} respectivement.

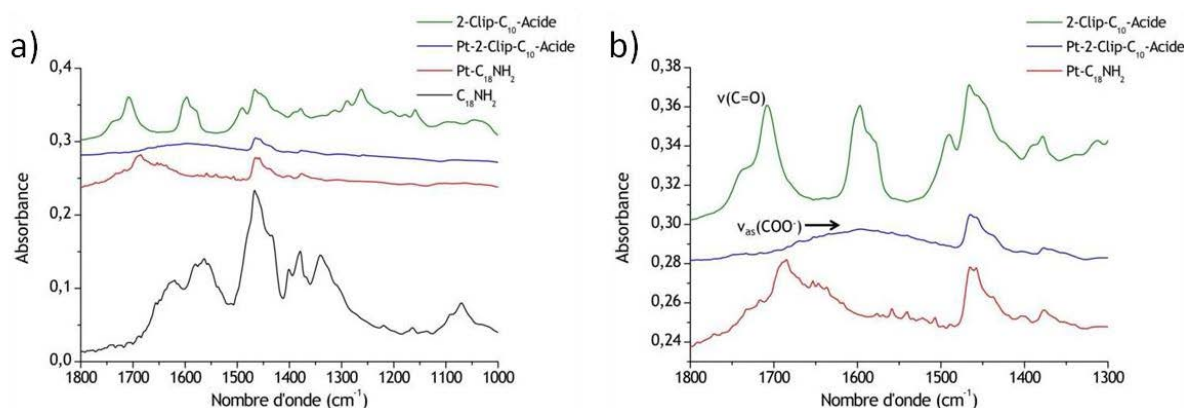


Figure 2. 39 – a) Spectres d’absorption infrarouge : en vert le composé 2C_A ; en bleu le mélange obtenu après échange de ligands ; en rouge du $\text{Pt-C}_{18}\text{-NH}_2$; en noir l’oleylamine ; b) Zoom sur la gamme $1800 - 1300\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre du composé 2C_A présente un pic à 1710 cm^{-1} caractéristique des élongations des liaisons C=O , tandis que le spectre du mélange des nanoparticules et du composé 2C_A ne présente plus ce pic mais une bande large à 1600 cm^{-1} , caractéristique des élongations antisymétriques des fonctions carboxylate COO^- , $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Ces deux observations semblent indiquer que l’échange de ligands a bien eu lieu. En revanche, la bande $\nu_s(\text{COO}^-)$ n’a pu être distinguée sur ces spectres. La raison vient du fait que dans cette gamme de nombre d’onde se trouve également la bande d’élongation des méthyles CH_3 et étant donné qu’il y a quatre fonctions méthyles sur une molécule de 2C_A et qu’il y reste peut être des ligands oleylamine autour des nanoparticules, la bande $\nu_s(\text{COO}^-)$ est alors masquée par la bande d’élongation des méthyles.

Cette expérience a montré que l’échange de ligands est possible et que les molécules de 2C_A peuvent se greffer sur les nanoparticules de platine. Cependant, la manière dont ces molécules sont liées aux nanoparticules reste indéterminée. Afin de s’assurer qu’une organisation des nanoparticules sur surface est possible grâce à cet échange de ligand, la solution obtenue suite à l’échange de ligand a été déposée sur HOPG. Cependant, les images MEB-HR obtenues ne sont pas exploitables car l’excès de molécules 2C_A semble gêner la visualisation.

4. Conclusion

Afin de permettre l'immobilisation de nanoparticules et leur stabilisation au sein d'un réseau nanoporeux auto-assemblé sur surface, différents types de réseaux ont été conçus. Tout d'abord des réseaux nanoporeux anisotropes pour lesquels il est possible de moduler la distance entre les cavités ont été élaborés. Des tentatives d'ajout des nanoparticules dans ces réseaux ont montré que même si le piégeage s'opère, l'organisation des nanoparticules n'est pas homogène. Ceci peut être dû à un manque de stabilité des nanoparticules sur le réseau, en raison des interactions trop faibles entre les nanoparticules et le réseau.

Afin de stabiliser les nanoparticules sur la surface, il a été entrepris de réaliser des réseaux nanoporeux anisotropes à cavités fonctionnalisées. Des briques fonctionnalisées par des ligands ont alors été synthétisées en vue d'un échange avec les ligands présents sur les nanoparticules. Cependant l'auto-assemblage de ce réseau est difficile à observer et il est nécessaire de travailler à faible concentration afin d'obtenir un réseau nanoporeux dans lequel les ligands se dirigent vers la troisième dimension.

Toutefois, cette étude a permis de démontrer que la stratégie de fonctionnalisation du réseau est prometteuse afin de stabiliser les nanoparticules sur la surface. Ainsi l'objectif du chapitre suivant est de concevoir des réseaux fonctionnalisés dont les ligands sont découplés de la surface, afin qu'ils n'influencent pas l'auto-assemblage des molécules constituant le réseau et puissent interagir avec les nanoparticules.

Chapitre 3

Réseaux auto-assemblés de tectons Janus

Il a été vu dans le chapitre précédent que pour améliorer les interactions entre le réseau organique auto-assemblé sur surface et les nanoparticules, une stratégie intéressante serait de fonctionnaliser les briques élémentaires par des ligands pouvant interagir avec les nanoparticules afin de les stabiliser sur le substrat. C'est pourquoi des ligands porteurs de fonctions acides ont été greffés aux molécules bifonctionnelles auto-assemblées. Cependant, ces ligands étant constitués d'une chaîne alkyle, ils peuvent également s'adsorber sur HOPG : il est donc nécessaire de trouver un moyen de favoriser leur positionnement en dehors du plan.

Or, une stratégie a été développée récemment au laboratoire : elle permet de découpler des entités fonctionnelles du substrat à l'aide d'un tecton 3D, appelé tecton Janus¹⁶⁸. Ce tecton est constitué de deux faces : une base assurant l'auto-assemblage du tecton sur HOPG et un étage permettant d'immobiliser des groupements complexes au dessus de la surface de HOPG avec un ordre latéral précis. Ainsi des réseaux pseudo-3D sont obtenus : il s'agit d'auto-assemblages supramoléculaires bidimensionnels composés de tectons 3D.

Ce chapitre sera donc consacré à la conception de tels réseaux à partir de tectons Janus fonctionnalisés par des ligands alkylacides à l'étage, dans l'espoir qu'ils interagissent mieux avec les nanoparticules par rapport à une fonctionnalisation similaire sur la base (voir chapitre 2). Tout d'abord différentes voies de synthèse de ce tecton Janus seront présentées, puis les réseaux formés par auto-assemblage de ce tecton sur surface d'HOPG seront caractérisés par STM.

1. Synthèse d'un tecton Janus fonctionnalisé par un ligand

Le tecton Janus est constitué d'une base et d'un niveau supérieur fonctionnel, reliés entre eux par un pilier. La base dirige l'auto-assemblage sur HOPG. Il s'agit de la molécule constituée d'un cœur benzénique substitué en positions 1 et 4 par deux fonctions « Clip moléculaire » (Figure 3. 1) qui permettent d'obtenir un assemblage stable et régulier. Le pilier permet de surélever de la surface un groupement fonctionnel, sans perturber l'arrangement de la base sur la surface, sa structure est dérivée du (méta)paracyclophane. Enfin, le niveau supérieur (aussi appelé étage) est constitué du groupement fonctionnel souhaité (Figure 3. 1).

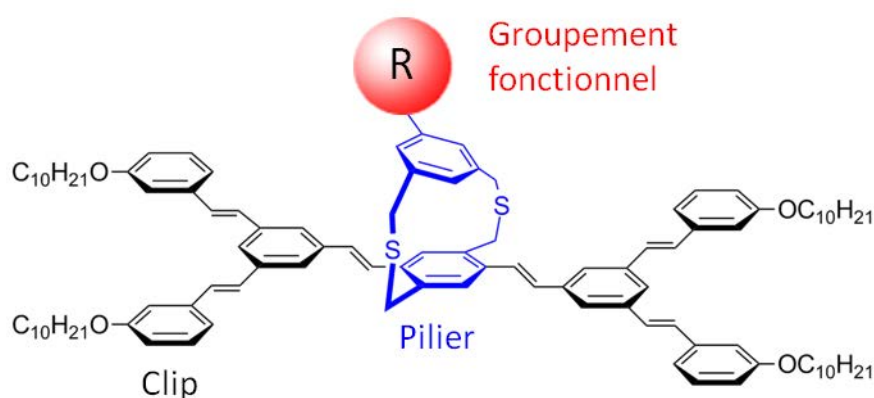


Figure 3. 1 – Tecton Janus composé de deux Clips et d'un pilier [2.2]méta-paracyclophane porteur d'un groupement fonctionnel à l'étage.

Le but de ce chapitre est de fonctionnaliser ce tecton Janus par un ligand pouvant interagir avec des nanoparticules, ce ligand correspondant au groupement fonctionnel R de la Figure 3. 1.

D'un point de vue synthétique, il existe deux approches pour construire ce tecton Janus :

- la fonctionnalisation directe d'un précurseur de tecton Janus (le précurseur est constitué de la base et du pilier) par un ligand (Voie 1, Figure 3. 2).
- la construction du pilier *via* l'assemblage du niveau fonctionnalisé par un ligand avec le bas du pilier, suivi de la fonctionnalisation par les fonctions Clips (Voie 2, Figure 3. 2).

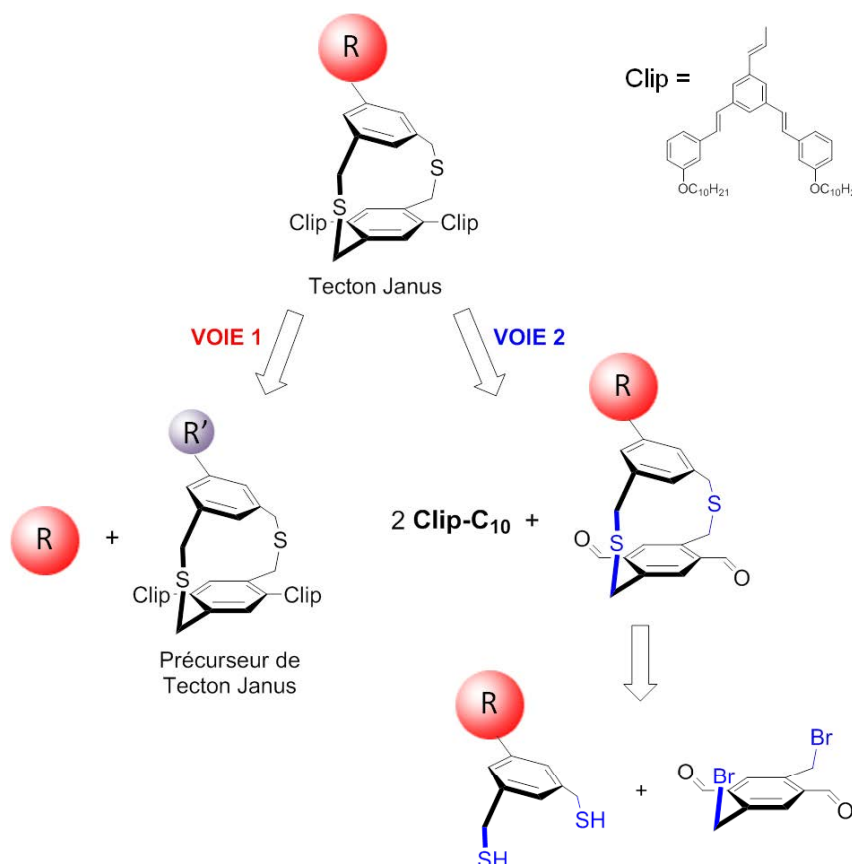


Figure 3. 2 – Rétrosynthèse du tecton Janus : R = ligand ; R' = fonction chimique réactive.

Des travaux récents, réalisés au sein du laboratoire par le Dr. Ping Du, ont permis d'optimiser la voie 1 afin d'obtenir des tectons Janus présentant divers groupements fonctionnels sur le niveau supérieur¹¹². Cette voie de synthèse a donc été privilégiée dans cette thèse.

Le précurseur de tecton Janus peut présenter différentes fonctions chimiques (R') sur le pilier. Ainsi, plusieurs réactions chimiques peuvent être envisagées pour fonctionnaliser ce précurseur par un ligand : estérification, éthérification de Williamson, réaction de Wittig-Hörner, couplage catalysé (Suzuki-Miyaura, Negishi, Stille...). Parmi celles ci deux réactions ont été envisagées :

- une estérification entre le ligand et un précurseur de tecton Janus fonctionnalisé par un acide carboxylique (Voie A, Figure 3. 3).
- un couplage de Suzuki-Miyaura entre le ligand et un précurseur fonctionnalisé par un brome (Voie B, Figure 3. 3).

Selon la réaction envisagée, le tecton Janus obtenu diffère structuellement. En effet dans le cas d'une estérification, la nouvelle liaison formée sera un ester (Figure 3. 3 a)), tandis que dans le cas d'un couplage de Suzuki, une liaison aryl-aryl sera obtenue (Figure 3. 3 b)).

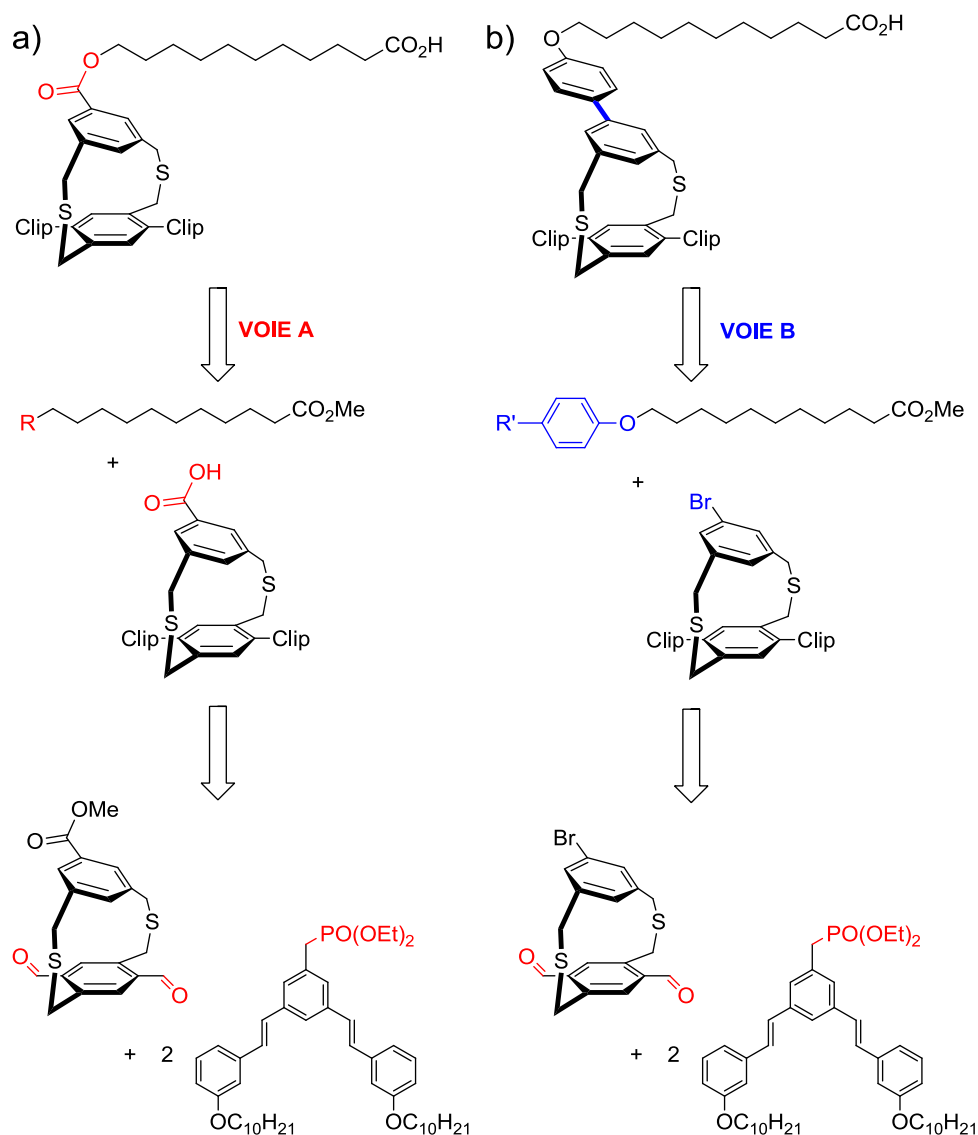


Figure 3. 3 – Rétrosynthèse des tectons Janus fonctionnalisés par un ligand alkylacide : a) Voie A : via une estérification ; b) Voie B : via un couplage de Suzuki.

Le précurseur de tecton Janus est lui-même obtenu par réaction entre deux équivalents de synthons Clips et un pilier central. Ce pilier porte une fonction chimique qui ne doit donc pas interagir lors de l'étape de synthèse menant au précurseur de tecton Janus, mais doit être suffisamment réactive pour pouvoir réagir lors de l'étape d'ajout du ligand. Le pilier dithia[3.3]méta-paracyclophane a été choisi, suite à des travaux réalisés dans l'équipe par le Dr. Ping Du¹¹² (Figure 3. 4). Ce pilier est constitué

d'un cyclophane soufré (dithiacyclophane). En effet il a été montré que les propriétés du tecton dépendaient peu de la présence ou non des soufres et les piliers soufrés étaient plus faciles à synthétiser que leurs homologues non soufrés. Entre le cycle inférieur et le cycle supérieur il existe un angle compris entre 11 et 15° : cet angle permet de conserver une bonne réactivité de la fonction R' grâce au faible encombrement stérique autour de cette fonction et permet d'éloigner le groupement fonctionnel de la surface.

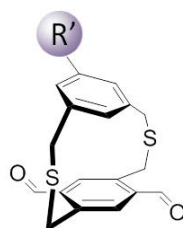


Figure 3. 4 – Structure chimique du pilier dithia[3.3]métaparacyclophane.

Ce pilier va donc être utilisé dans la synthèse des tectons Janus fonctionnalisés par des ligands. Le cycle aromatique du bas porte deux groupements aldéhydes afin de pouvoir greffer ultérieurement au pilier les deux fonctions Clips *via* une réaction de Wittig-Hörner.

2. Voie de synthèse A

Cette voie de synthèse semble attractive car l'estérification est une réaction simple à mettre en œuvre, et mène généralement à la formation d'un seul produit ce qui permet de s'affranchir de l'étape de purification. De plus, la synthèse d'un précurseur de tecton Janus portant une fonction acide carboxylique est connue au laboratoire.

Cette synthèse va être réalisée en plusieurs parties. Tout d'abord des essais d'estérification vont être réalisés entre le ligand et un composé modèle mimant le niveau supérieur du précurseur de tecton Janus, afin de déterminer la faisabilité de cette réaction. Ensuite la synthèse du pilier et son greffage aux fonctions Clips vont être effectués pour former le précurseur, et enfin le ligand va être ajouté par estérification afin d'obtenir le tecton Janus souhaité (Figure 3. 5).

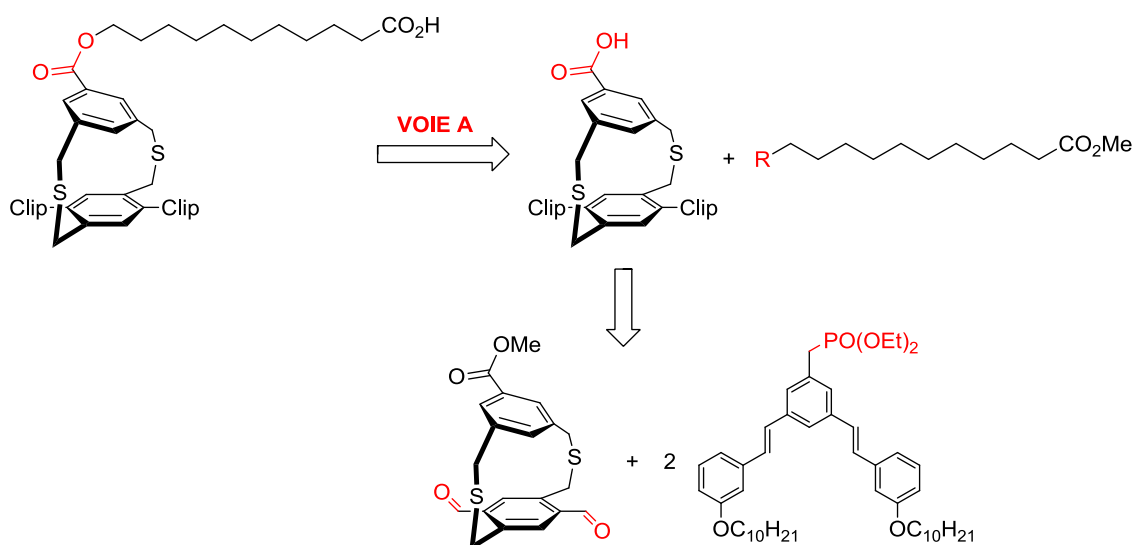


Figure 3. 5 – Rappel de la voie A.

A noter que bien que le précurseur de tecton Janus cible présente une fonction acide carboxylique, le pilier intermédiaire porte une fonction ester qui sera hydrolysée par la suite, afin d'éviter les réactions secondaires lors du greffage des fonctions Clips.

2.1. Essais d'estérification sur un composé modèle

2.1.1. Choix du composé modèle

Afin de prévoir la faisabilité de cette synthèse, les étapes d'estérification et d'hydrolyse ont tout d'abord été réalisées sur un composé modèle, l'acide 3,5-diméthylbenzoïque (Figure 3. 6). Ce composé commercial mime la face supérieure du précurseur de tecton Janus.

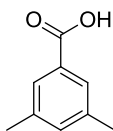


Figure 3. 6 – Composé modèle pour tester l'ajout de ligand sur un acide benzoïque.

2.1.2. Choix du ligand

Concernant le ligand, sa structure envisagée est une chaîne alkyle à onze carbones, avec d'un côté de la chaîne alkyle une fonction alcool primaire pouvant réagir

lors de l'estérification, et de l'autre côté une fonction ester afin d'éviter les réactions secondaires qui pourraient avoir lieu s'il y avait directement la fonction acide carboxylique. Cette fonction ester sera hydrolysée sélectivement après que le ligand ait été greffé au tecton Janus, afin d'obtenir la fonction acide souhaitée au bout de la chaîne alkyle du ligand.

Ce ligand est synthétisé en deux étapes à partir d'un composé commercial, l'acide 11-bromoundécanoïque (Figure 3. 7).

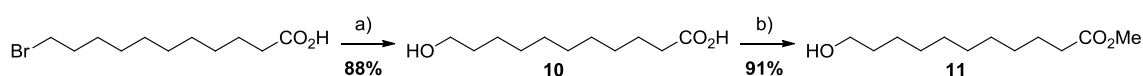


Figure 3. 7 - Synthèse du ligand 11-hydroxyundécanoate de méthyle. Conditions : a) KOH 2M, 100°C, 48h ; b) H₂SO₄, MeOH, reflux, 24h.

Le composé **10** a été synthétisé en suivant un protocole décrit dans la littérature¹⁶⁹, l'ajout d'une solution aqueuse de potasse à l'acide 11-bromoundécanoïque a permis de substituer le brome par un groupement hydroxy et d'obtenir le composé **10** pur avec un rendement élevé (88%) sans avoir besoin de le purifier (Figure 3. 7, réaction a)). Le ligand **11** a ensuite été obtenu par estérification du composé **11**, sans nécessiter non plus de purification (Figure 3. 7, réaction b)).

Ce ligand est alors engagé dans l'estérification avec le composé modèle (Figure 3. 8).

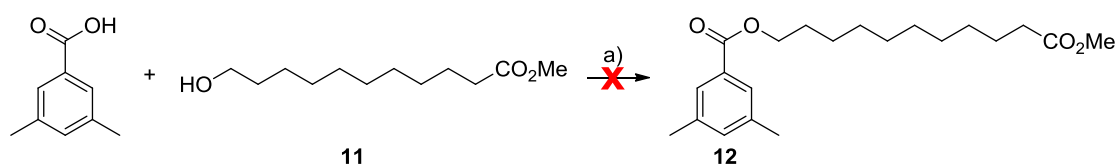


Figure 3. 8 - Estérification entre le composé modèle et le ligand. Conditions : a) H₂SO₄, THF, reflux, 24h.

L'estérification a été effectuée dans le tétrahydrofurane (THF), car l'utilisation de méthanol (solvant usuel pour les estérifications) entrainerait l'estérification de l'acide benzoïque en benzoate de méthyle. Cependant le composé **12** n'a pas été obtenu pur malgré plusieurs tentatives de purification : le brut réactionnel contenait ce composé minoritairement, les produits de départ et des impuretés (telles que le produit de

transestérification intramoléculaire du composé **11** et d'autres composés non identifiés).

Le composé **12** étant difficile à obtenir par cette voie, une autre voie de synthèse a été envisagée, basée sur la littérature¹⁷⁰ (Figure 3. 9).

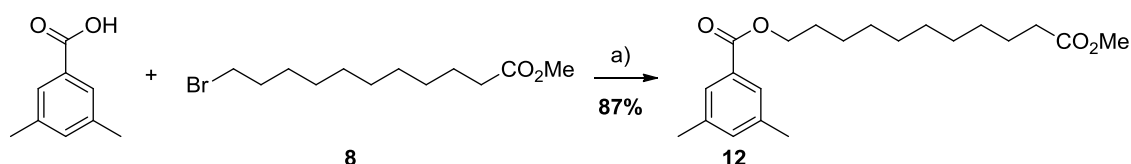


Figure 3. 9 – Estérification entre le composé modèle et un ligand bromé. Conditions : a) K₂CO₃, DMF, 100°C, 24h.

Cette fois l'estérification a lieu entre le composé modèle et le ligand **8**. Le carbonate de potassium (K₂CO₃) déprotone la fonction acide, mais n'est pas assez basique pour hydrolyser l'ester du ligand **12**. L'ion carboxylate formé attaque le carbone lié au brome, le brome étant un bon groupe partant, le carboxylate se substitue au brome et l'ester est formé. Le mécanisme de la réaction est illustré en Figure 3. 10.

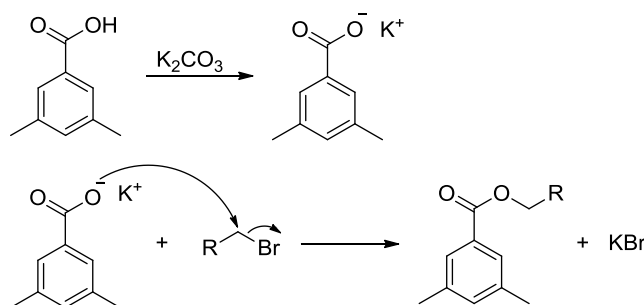


Figure 3. 10 – Mécanisme de l'estérification avec un bromo-alkyle.

Pour favoriser la réaction un solvant polaire aprotique est utilisé, tel que le *N,N*-diméthylformamide (DMF). Le composé **12** a ainsi été obtenu pur après recristallisation dans l'acétone, avec un rendement élevé (87%).

L'étape suivante est l'hydrolyse sélective de la fonction ester en bout de chaîne alkyle (Figure 3. 11).

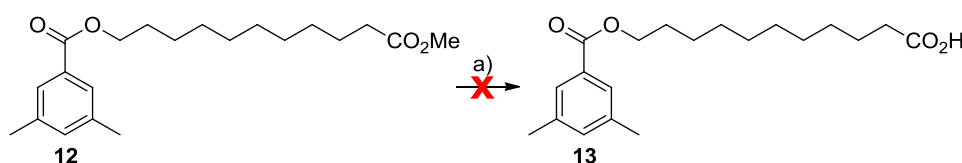


Figure 3. 11 – Hydrolyse de la fonction alkyl-ester.

Plusieurs essais d'hydrolyse ont été effectués mais aucun n'a mené au composé **13**. Les réactions ont toutes mené à l'hydrolyse des deux fonctions esters. En effet, malgré la délocalisation des électrons sur le cycle aromatique qui stabilise la fonction aryl-ester, cette fonction reste assez réactive pour pouvoir être hydrolysée.

Une autre voie de synthèse a alors été envisagée. Pour éviter l'étape d'hydrolyse sélective, le ligand ajouté porte directement la fonction acide carboxylique au bout de sa chaîne alkyle (Figure 3. 12).

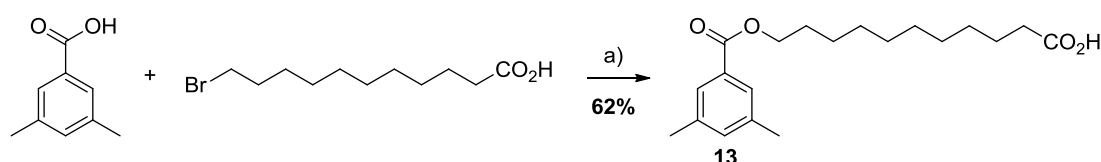


Figure 3. 12 – Estérification entre le composé modèle et un ligand bromo alkylacide. Conditions : a) K_2CO_3 , DMF, $100^\circ C$, 24h.

L'estérification a lieu entre le composé modèle et l'acide 11-bromoundécanoïque dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 3. 9). Le composé **13** a été obtenu avec un rendement de 62% après purification par colonne chromatographique. Le produit **13** a été formé majoritairement par rapport au produit d'estérification intramoléculaire car la fonction acide benzoïque est plus réactive que la fonction acide carboxylique portée par la chaîne alkyle.

Cette réaction a donc été retenue pour être transposée au tecton Janus.

2.2. Synthèse du précurseur de tecton Janus

Le précurseur de tecton Janus présentant une fonction acide est obtenu par réaction de Wittig-Hörner entre un pilier dithia[3.3]métaparacyclophane et deux

équivalent de synthons **Clip-C₁₀**, suivi d'une hydrolyse de la fonction ester afin d'obtenir la fonction acide souhaitée (Figure 3. 13).

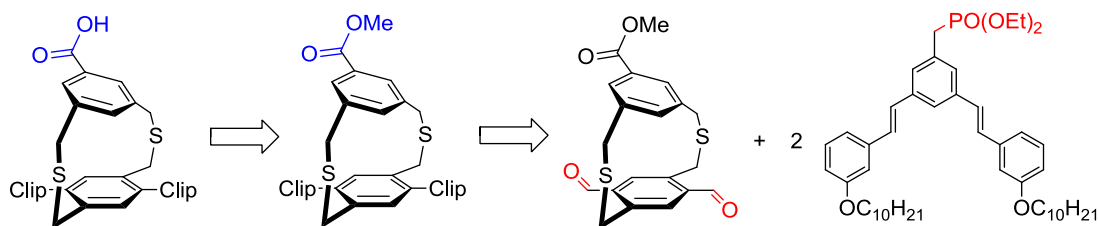


Figure 3. 13 – Rétrosynthèse du précurseur de tecton Janus présentant une fonction acide.

2.2.1. Synthèse du pilier dithia[3.3]métaparacyclophane portant une fonction ester

Le pilier se décompose en deux synthons suivant le schéma rétrosynthétique illustré en Figure 3. 14. Le niveau supérieur est associé au composé fonctionnalisé par un ester et le niveau inférieur au composé possédant les deux fonctions aldéhydes.

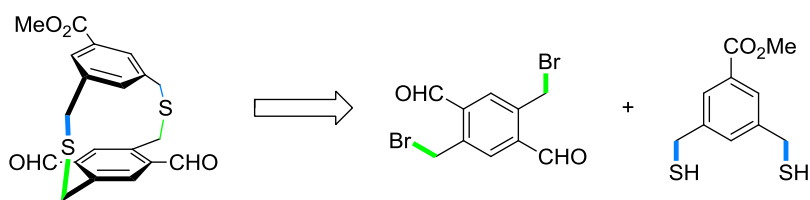


Figure 3. 14 – Rétrosynthèse du dithia[3.3]métaparacyclophane portant une fonction ester.

La synthèse du composé présentant les fonctions thiols a été réalisée suivant la voie indiquée sur la Figure 3. 15.

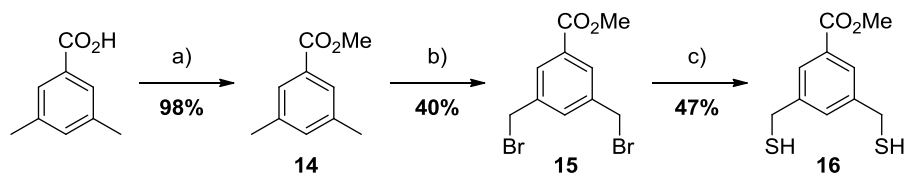


Figure 3. 15 – Synthèse du composé dithiol **16**. Conditions : a) H_2SO_4 , MeOH, reflux, 24h ; b) NBS, AIBN, CH_3CN , reflux, 4h ; c) Thiourée, EtOH, reflux, 4h, puis NaOH, H_2O , reflux, 3h.

Le composé dithiol **16** a été obtenu par estérification de l'acide 3,5-diméthylbenzoïque, suivi de sa dibromation par le *N*-Bromosuccinimide (NBS), catalysé par l'azobisisobutyronitrile (AIBN), puis par réaction du composé dibromé **15** avec la thiourée suivie d'une hydrolyse basique pour déprotéger les fonctions thiols.

L'étape c) (Figure 3. 15) a un rendement faible comparé à celui reporté dans la littérature¹⁷¹ car l'ajout d'une solution de soude (NaOH) aqueuse hydrolyse également la fonction ester du composé **15**, ce qui diminue la quantité de synthon dithiol **16** obtenue.

La synthèse du composé présentant deux fonctions aldéhyde a été effectuée en six étapes à partir du para-xylène (Figure 3. 16).

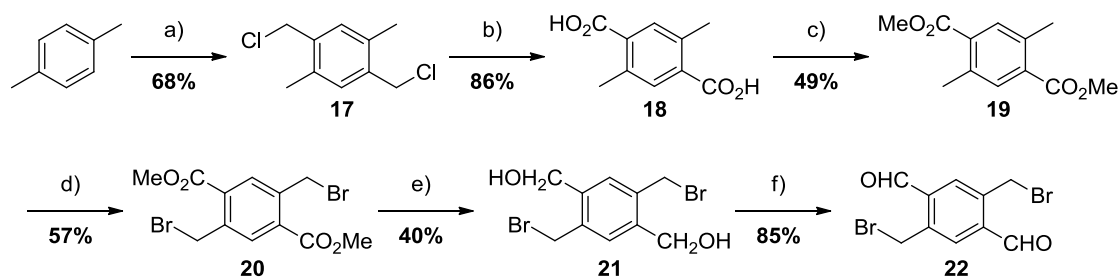


Figure 3. 16 – Synthèse du dialdéhyde 22. Conditions : a) $(\text{CH}_2\text{O})_n$, HCl 37%, 70°C, 7j ; b) HNO_3 , H_2O , reflux, 8h ; c) H_2SO_4 , MeOH, reflux, 3j puis Oxone, MeOH, reflux, 24h ; d) NBS, AIBN, CH_3CN , reflux, 6h ; e) DIBAL-H, Toluène, 0°C, 24h ; f) PCC, Silice, CH_2Cl_2 , t.a., 2h.

La synthèse a débuté par une étape de formylation du para-xylène puis l'oxydation des groupements $\text{CH}_2\text{-Cl}$ du composé **17** pour obtenir le diacide **18**. S'ensuit une estérification et une oxydation menant au diester **19** puis une dibromation radicalaire aboutissant au composé **20**. Ce composé a ensuite été réduit en présence de diisobutylaluminum hydride (DIBAL-H) dans le toluène pour donner le dialcool **21** puis oxydé par action du pyridinium chlorochromate (PCC) en présence de silice pour obtenir le synthon dialdéhyde **22** souhaité. L'étape délicate a été celle de la formation du dialcool **21**, l'ajout de DIBAL-H sur le diester **20** forme un complexe intermédiaire, illustré en Figure 3. 17. D'après la procédure décrite dans la littérature¹⁶⁸, ce complexe doit ensuite être hydrolysé par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl 6M) jusqu'à pH neutre afin d'obtenir le dialcool **21** souhaité. Cependant ce complexe étant très polaire, il s'est révélé peu soluble dans le milieu réactionnel et lors de la neutralisation une pâte s'est formée, il s'est donc avéré difficile de contrôler correctement le pH du milieu. Ainsi lors des premiers essais sur cette étape, un mélange de complexe et de dialcool **21** était obtenu. Ces deux composés étant très polaires et donc insolubles dans la majorité des solvants, leur séparation n'était pas possible.

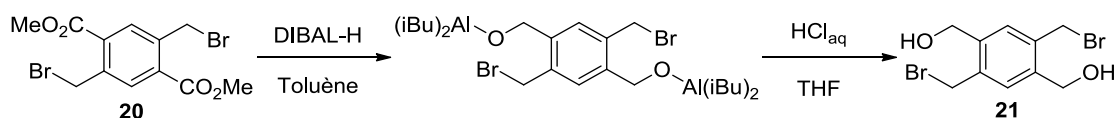


Figure 3. 17 – Détail de la synthèse du dialcool **21**.

Lors des essais suivants, plutôt que de contrôler le pH du milieu, la quantité d'HCl à ajouter a été calculée afin que celui-ci soit en large excès. Après une nuit à reflux dans un mélange HCl_{aq}/THF, le dialcool **21** a été obtenu pur après lavages à l'eau et au dichlorométhane.

Le pilier **P1** a ensuite été formé par une double substitution nucléophile entre les synthons **16** et **22**. Cette réaction est aussi appelée cyclisation car elle conduit à la formation d'un cyclophane (Figure 3. 18).

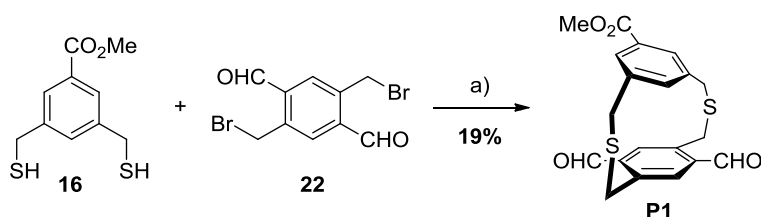


Figure 3. 18 – Synthèse du dithia[3.3]métaparacyclophane **P1** par cyclisation. Conditions : a) KOH, MeOH, CH₂Cl₂, t.a., 24h.

Les synthons ont été ajoutés au milieu réactionnel en quantité équimolaire au goutte à goutte à une vitesse de 3 mL par heure *via* un pousse-seringue, dans des conditions de haute dilution afin d'empêcher la formation d'oligomères, comme illustré sur la Figure 3. 19.

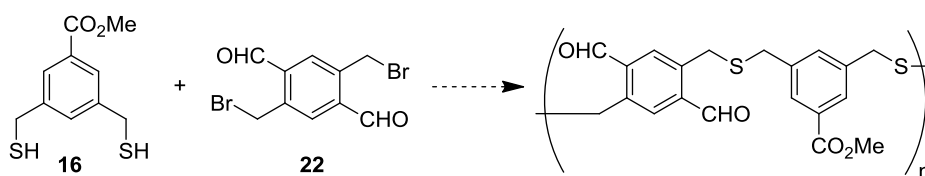


Figure 3. 19 – Formation d'oligomère possible et à éviter lors de la cyclisation.

L'hydroxyde de potassium (KOH) a également été ajouté au goutte à goutte, avec seulement un léger excès (2,5 équivalents par rapport au nombre de moles des synthons, soit 1,25 équivalents par fonction thiol puisque le synthon **16** porte deux fonctions thiols), afin d'éviter la réaction secondaire d'hydrolyse de l'ester.

De plus le synthon **22** présentant deux fonctions aldéhydes aromatiques et la réaction ayant lieu en milieu basique, une réaction de Cannizzaro est possible, menant à la formation de groupements carboxylate et alcool (Figure 3. 20).

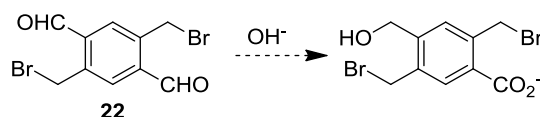


Figure 3. 20 – Réaction de Cannizzaro possible et à éviter sur le dialdéhyde **22**.

Ces différentes réactions secondaires expliquent le faible rendement (19%) de la réaction de cyclisation et les difficultés rencontrées lors de la purification. En effet deux colonnes chromatographiques ont été nécessaires pour obtenir le pilier **P1** pur car de nombreux produits secondaires ont été formés, avec des rapports frontaux parfois très proches de celui du pilier **P1**.

2.2.2. Synthèse du précurseur de tecton Janus portant une fonction acide carboxylique

Le composé **23** a alors été obtenu par réaction de Wittig-Hörner entre le pilier **P1** et deux équivalents de synthon **Clip-C₁₀** (Figure 3. 21).

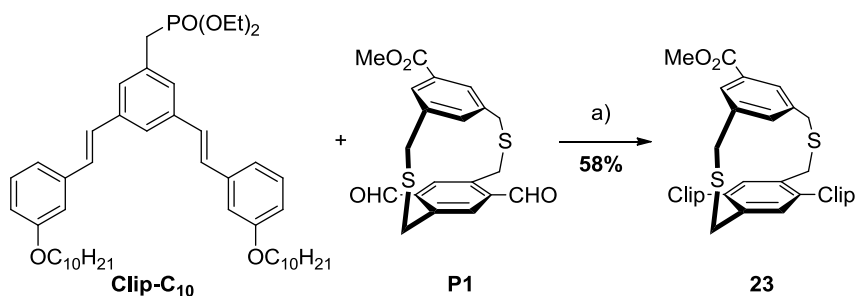


Figure 3. 21 – Synthèse du tecton Janus **23** portant une fonction ester. Conditions : a) tBuOK, THF, 0°C, 2h.

Le composé **23** a ensuite été hydrolysé afin d'obtenir le précurseur de tecton Janus **24** portant la fonction acide souhaitée (Figure 3. 22).

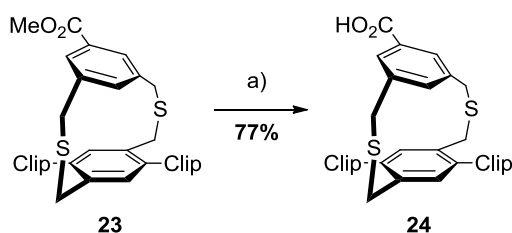


Figure 3. 22 – Synthèse du tecton Janus **24** portant une fonction acide. Conditions : a) KOH, dioxane/H₂O, reflux, 72h.

Le précurseur **24** a été obtenu avec un rendement de 77% après purification sur colonne chromatographique.

2.3. Synthèse du tecton Janus par estérification

Les conditions de synthèse déterminées lors des essais sur le composé modèle ont alors été transposées au précurseur de tecton Janus **24** (Figure 3. 23).

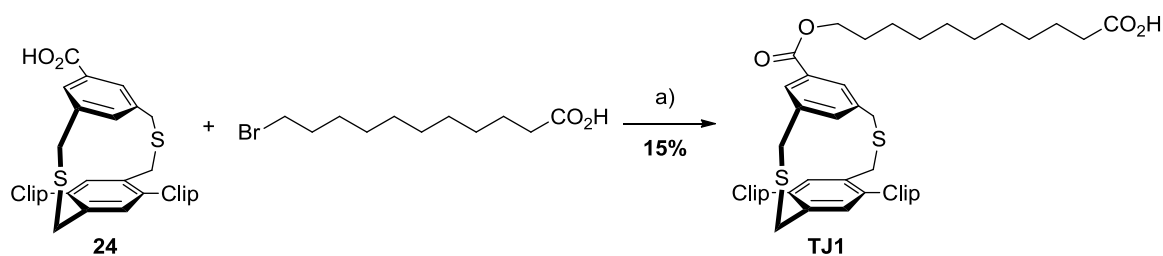


Figure 3. 23 – Ajout du ligand par estérification entre le tecton Janus **24** et le ligand bromo-alkylacide. Conditions : a) K₂CO₃, DMF, 100°C, 72h.

L'estérification du composé modèle menait à la formation du composé **13** souhaité en 24h (Figure 3. 12), mais dans le cas de l'estérification du tecton Janus **24**, le suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) a indiqué qu'au bout de 24h du produit de départ était toujours présent. Un excès de K₂CO₃ a alors été ajouté au milieu réactionnel. Au bout de 72h, la réaction ne semblant plus évoluer par CCM, celle-ci a été arrêtée. La purification s'est avérée très compliquée car de nombreux produits secondaires ont été formés. Après purification sur colonne chromatographique 13mg de tecton Janus **TJ1** ont été obtenus pur, cependant le produit s'est rapidement dégradé. De nouvelles tentatives d'estérification ont alors été effectuées mais la présence de nombreux produits secondaires nécessitait d'effectuer plusieurs colonnes chromatographiques : or le produit se dégradant au cours de son élution sur colonne, il n'a pas pu être obtenu pur de nouveau.

2.4. Conclusion

Cette voie de synthèse, bien que prometteuse lors des essais sur le composé modèle, s'est révélée infructueuse pour fonctionnaliser le tecton Janus. La dernière étape a mené à la formation de trop nombreux produits secondaires, et le tecton Janus **TJ1** étant instable, la purification trop longue a mené à la dégradation du produit.

Une autre voie de synthèse a donc été envisagée, il s'agit de l'ajout du ligand par couplage de Suzuki-Miyaura.

3. Voie de synthèse B

Des travaux réalisés précédemment au sein de l'équipe Polymères (IPCM) ont permis de développer un précurseur de tecton Janus dont le niveau supérieur est fonctionnalisé par un brome, ce précurseur a ensuite été engagé dans des couplages de Suzuki, prouvant son efficacité dans cette réaction¹¹². Cette réaction a donc été envisagée pour ajouter le ligand au précurseur bromé, en utilisant un ligand présentant une fonction acide boronique ou son dérivé ester (borolane) (R' sur la Figure 3. 24).

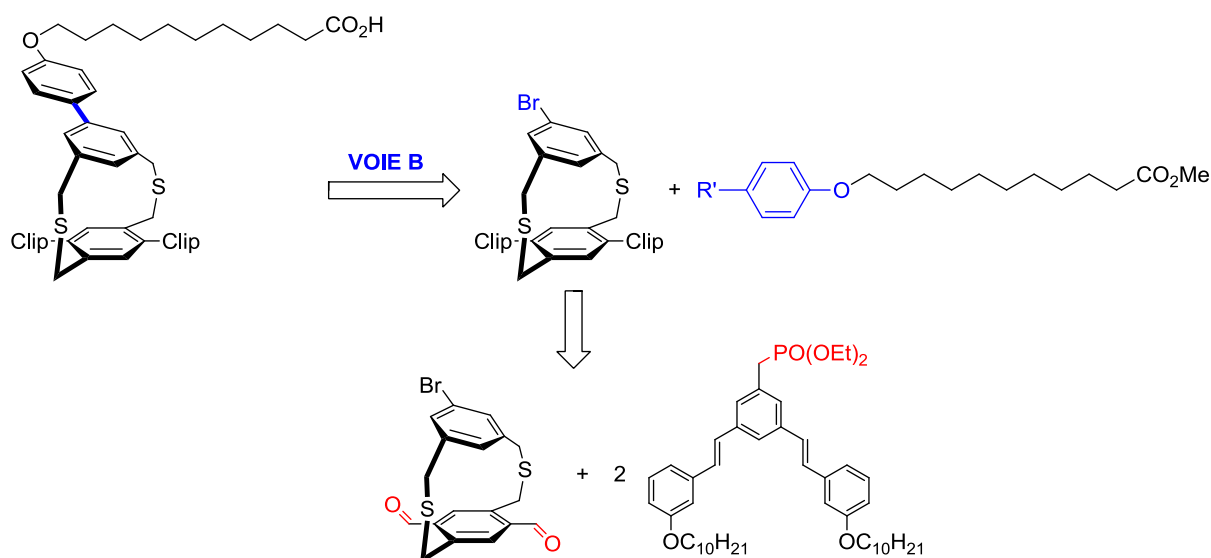


Figure 3. 24 – Rappel de la voie B.

Tout comme pour la voie de synthèse A, en premier lieu des essais de couplage vont être effectués sur des composés modèles. Puis le précurseur de tecton Janus va être synthétisé et enfin le ligand va être ajouté par couplage de Suzuki.

3.1. Le couplage de Suzuki-Miyaura

Le couplage de Suzuki-Miyaura a lieu entre un composé aromatique halogéné et un autre composé aromatique portant une fonction acide boronique ou son dérivé ester (borolane)¹⁷². Cette réaction est catalysée par un catalyseur au palladium comportant des ligands phosphines, généralement le Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) : $\text{Pd(PPh}_3)_4$.

Le cycle catalytique (Figure 3. 25), habituellement accepté, de la réaction de Suzuki-Miyaura fait intervenir les trois étapes suivantes :

- Addition oxydante de R-X sur le métal
- Transmétallation, c'est-à-dire transfert du ligand carboné R' du bore sur Pd(II) par substitution de X . C'est l'étape la plus lente et la moins comprise du point de vue mécanistique
- Élimination réductrice des ligands R et R' de Pd(II) pour donner le produit de couplage et la régénération de l'espèce catalytique.

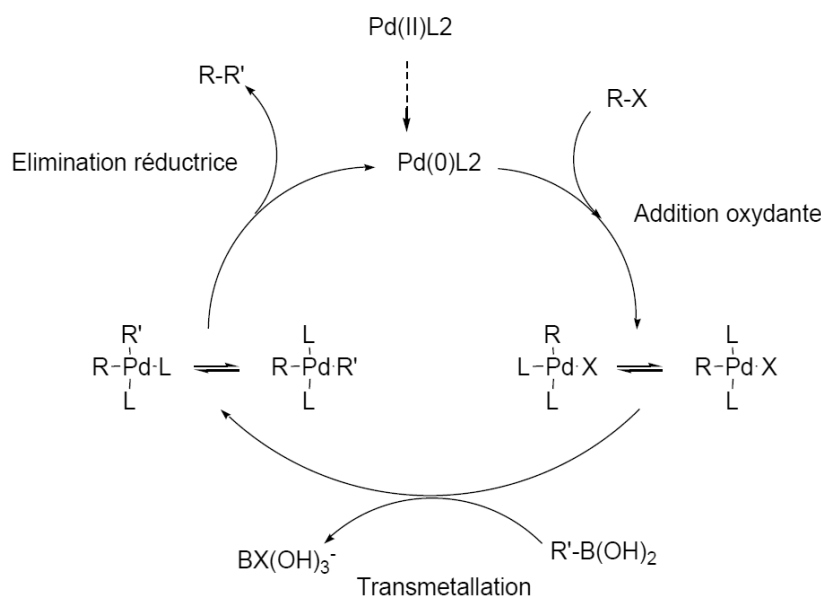


Figure 3. 25 – Cycle catalytique proposé pour le couplage de Suzuki.

Du point de vue du mécanisme de la réaction, il a été établi que l'étape limitante de la réaction dépend de la nature du groupement X^{173} . Dans le cas où $X = I$, l'étape limitante serait l'étape de transmétallation, alors que dans le cas où $X = Br$, ce serait l'étape d'addition oxydante. Les iodures d'aryle sont les plus réactifs vis-à-vis de l'addition oxydante sur le $Pd(0)$. Les bromures sont plus difficiles à activer mais restent quand même assez réactifs si on les compare aux chlorures.

L'addition oxydante débute par l'insertion du palladium dans la liaison C-X suivie de l'isomérisation Cis-Trans de l'espèce formée. La plupart des études faites sur l'addition oxydante font l'hypothèse que l'espèce de départ est l'espèce $[Pd(0)L_2]$, issue de la réduction du complexe $[Pd(II)X_2L_2]$ ou de la perte de deux ligands de $[Pd(0)L_4]$. Cette espèce de départ réagit par la suite de manière concertée avec l'halogénure, formant un état de transition à trois centres, avant de donner finalement le complexe Cis attendu¹⁷⁴. Si le mécanisme d'addition oxydante a été relativement bien décrit, celui de la transmétallation reste ambigu. Il apparaît toutefois que la présence d'une base est essentielle. A ce jour, deux mécanismes ont été envisagés. Des calculs DFT ont confirmé que l'espèce organo-borée est transformée en borate en présence de la base¹⁷⁵. L'atome de bore possède une électronégativité proche de celle du carbone. Cette faible différence d'électronégativité rend le résidu R' de l'acide boronique (ou boronate) trop peu réactif pour subir l'étape de transmétallation. L'ajout d'une base permet de le convertir en complexe organo-borate, beaucoup plus réactif. Le deuxième mécanisme proposé par Suzuki *et al.*¹⁷⁶ implique le passage par une espèce alkoxy palladiée. Cela a été postulé dans le cas de l'utilisation de bases faibles ne pouvant conduire normalement à des organoborates. Ainsi le rôle de la base semble dépendre des réactifs et du catalyseur mis en jeu. Cette dernière espèce est aussi celle qui subit l'étape suivante du cycle catalytique, l'élimination réductrice. Celle-ci a été largement étudiée et ce depuis plusieurs années notamment par Stille *et al.*¹⁷⁷ et deux mécanismes sont proposés. Le premier considère un couplage direct des substituants en position cis appelé cis-élimination, et le second prévoit la formation d'une espèce intermédiaire par la perte d'un ligand labile avant l'élimination à proprement parler.

3.2. Essais de couplage de Suzuki sur des composés modèles

Dans un premier temps, il a été décidé de tester la faisabilité du couplage de Suzuki entre des composés modèles, le 1-bromo-3,5-diméthylbenzène (Figure 3. 26 a)) qui mime la façon supérieure du tecton Janus et l'acide (4-(méthoxycarbonyl)phényl)boronique et son dérivé pinacol ester (Figure 3. 26 b)) qui miment le ligand. Ces composés sont commerciaux.

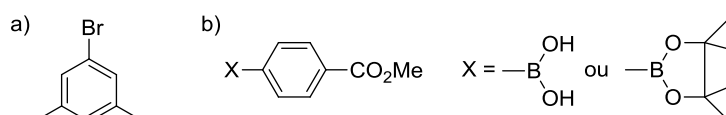


Figure 3. 26 – Composés modèles pour tester l'ajout de ligand *via* une réaction de Suzuki.

Deux réactions de Suzuki ont été lancées en parallèle afin de déterminer s'il est plus efficace de travailler avec un acide boronique (Figure 3. 27 a)) ou un borolane (Figure 3. 27 b)).

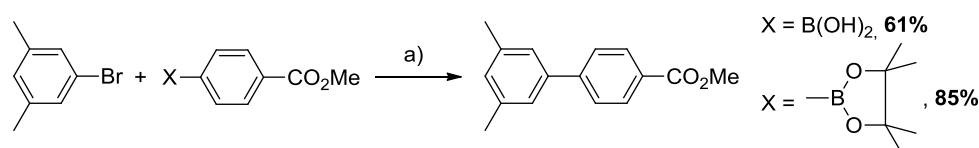


Figure 3. 27 – Couplage de Suzuki entre les composés modèles. Conditions : a) Pd(OAc)₂ + PPh₃ 5%, Na₂CO₃, THF/H₂O, reflux, 72h.

Les réactions ont été réalisées en utilisant les conditions usuelles utilisées au laboratoire, le catalyseur Pd(PPh₃)₄ étant généré *in-situ* pour plus d'efficacité par rapport à celui commercial. Le suivi par CCM a indiqué qu'au bout de 72h les réactions n'évoluaient plus. Dans les deux cas le composé **25** a été formé, cependant après purification sur colonne chromatographique, le composé formé par la réaction a) a été obtenu pur tandis que celui formé par la réaction b) présentait encore des impuretés. Malgré un rendement moins élevé, l'utilisation de l'acide boronique a donc semblé plus intéressante car la purification du composé **25** était plus simple.

Ces conditions ont été retenues pour être transposées au couplage entre un tecton Janus bromé et un ligand portant une fonction aryl-acide boronique.

3.3. Synthèse du précurseur de tecton Janus bromé

Le précurseur de tecton Janus bromé est obtenu *via* une réaction de Wittig-Hörner entre un pilier dithia[3.3]métaparacyclophane bromé et deux équivalents de synthons **Clip-C₁₀** (Figure 3. 28).

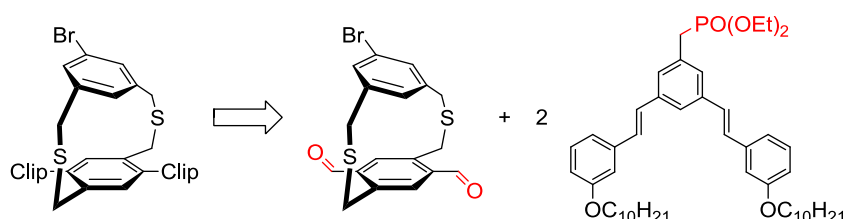


Figure 3. 28 – Rétrosynthèse du précurseur de tecton Janus bromé.

3.3.1. Synthèse du pilier dithia[3.3]métaparacyclophane bromé

La rétrosynthèse du pilier bromé diffère légèrement de celui portant une fonction ester, en effet les fonctions aldéhydes sont formées après l'étape de cyclisation (Figure 3. 29).

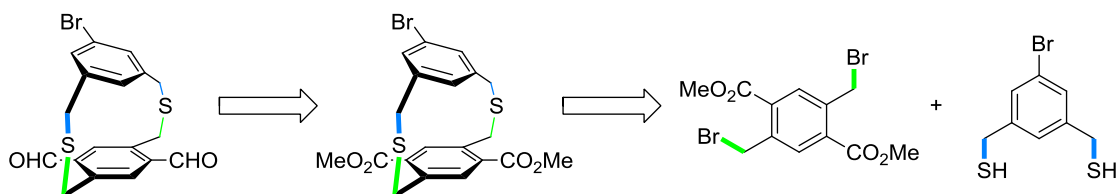


Figure 3. 29 – Rétrosynthèse du dithia[3.3]métaparacyclophane bromé.

La synthèse du diester a été décrite sur la Figure 3. 16, la synthèse du synthon présentant les fonctions thiols a été réalisée à partir du 1-bromo-3,5-diméthylbenzène (Figure 3. 30).

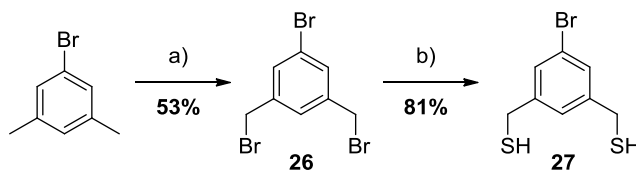


Figure 3. 30 – Synthèse du composé dithiol 27. Conditions : a) NBS, AIBN, CH₃CN, reflux, 24h ; b) Thiourea, EtOH, reflux, 24h, puis KOH, H₂O, reflux, 24h.

La réaction de substitution des bromes par des thiols (Figure 3. 30, réaction b)) a mené à un meilleur rendement (81%) que lors de la synthèse du dithiol **16** (47%, Figure 3. 15, réaction c)) grâce à l'absence de fonction ester pouvant être hydrolysée. De plus le dithiol **27** a été obtenu avec une pureté suffisante après traitement (moins de 5% d'impuretés) pour pouvoir être engagé dans la réaction suivante sans nécessiter de purification.

Le dithiol **27** a ensuite été engagé dans la cyclisation avec le diester **20** pour mener au pilier intermédiaire **P2** (Figure 3. 31).

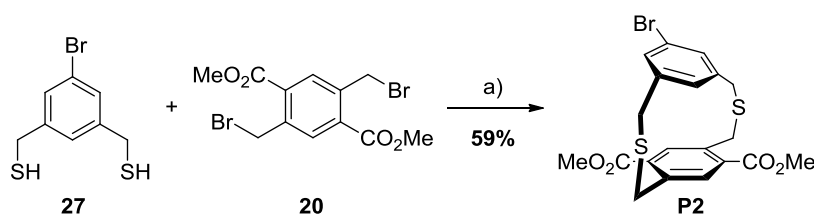


Figure 3. 31 – Synthèse du pilier intermédiaire bromé 40 par cyclisation. Conditions : a) KOH, MeOH, CH₂Cl₂, t.a., 24h.

L'absence de fonctions aldéhydes aromatiques a permis d'éviter la réaction secondaire de Cannizzaro et ainsi d'obtenir le pilier **P2** avec un bien meilleur rendement (59%) que le pilier **P1** (19%, Figure 3. 18).

Les fonctions aldéhydes du pilier **P4** ont ensuite été obtenues par réduction des fonctions esters puis oxydation douce des alcools comme indiqué sur la Figure 3. 32.

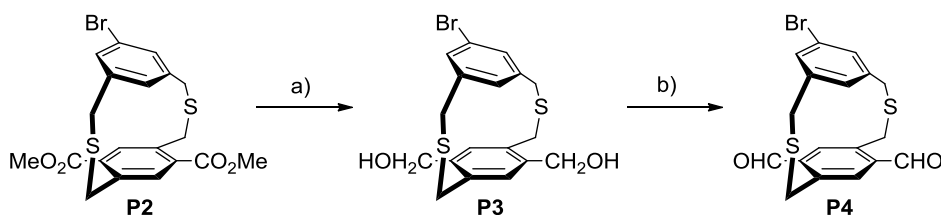


Figure 3. 32 – Obtention du pilier bromé portant les fonctions aldéhydes 42. Conditions : a) DIBAL-H, Toluène, 0°C, 24h ; f) PCC, THF, t.a., 6h. Rendement a) et b) 44%.

Cette voie de synthèse a ainsi permis d'obtenir le pilier **P4** plus facilement que le pilier **P1** car moins de réactions secondaires ont lieu au cours des différentes étapes de synthèse, ce qui a rendu les étapes de purification plus simples.

3.3.2. Synthèse du précurseur de tecton Janus bromé

Les synthons **Clip-C₁₀** ont ensuite été ajoutés au pilier **P4** par réaction de Wittig-Hörner pour mener au précurseur de tecton Janus **28** (Figure 3. 33).

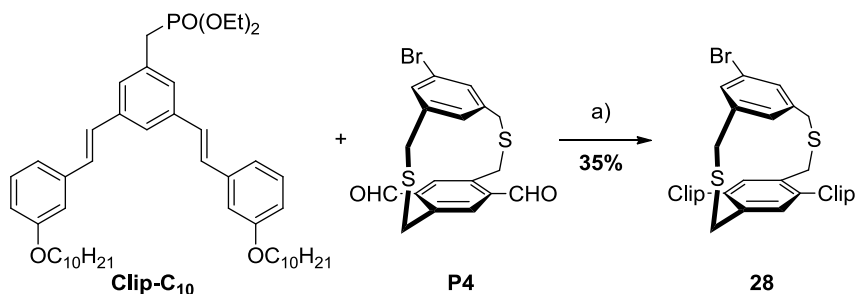


Figure 3. 33 – Synthèse du tecton Janus bromé **28**. Conditions : a) *t*BuOK, THF, 0°C, 2h.

Le précurseur bromé **28** a été obtenu avec un rendement de 35% après purification par colonne chromatographique.

3.4. Synthèse du tecton Janus par couplage de Suzuki-Miyaura

Le ligand envisagé pour le couplage de Suzuki présente d'un côté de sa chaîne alkyle une fonction ester (afin d'éviter les réactions secondaires qui pourraient avoir lieu s'il y avait directement la fonction acide carboxylique) et de l'autre un groupement aryl-acide boronique, ou bien son dérivé pinacol ester.

Ainsi, deux ligands ont été synthétisés par éthérification de Williamson entre le ligand bromé **8** et l'acide (4-hydroxyphényl)boronique (Figure 3. 34 a)) et son dérivé pinacol ester (Figure 3. 34 b)), ces deux réactions ayant été effectuées dans les mêmes conditions.

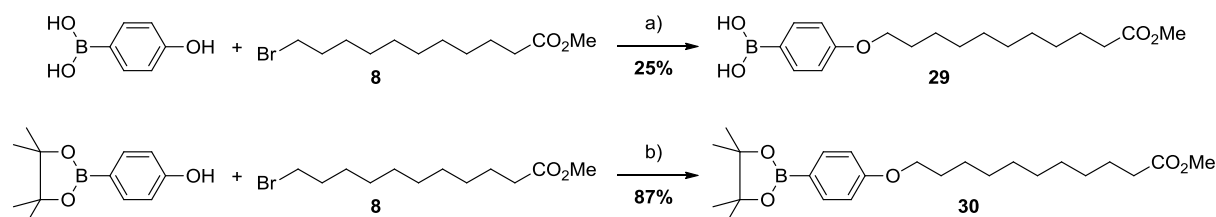


Figure 3. 34 – Synthèse des ligands **29** et **30**. Conditions : a) et b) K_2CO_3 , DMF, 100°C, 24h.

La réaction a) s'est révélée délicate à purifier car de nombreux produits secondaires ont été formés. Après plusieurs essais infructueux le ligand **29** a finalement été obtenu pur avec un rendement de 25%. Par contre, lors de la réaction b), le ligand **30** a été obtenu pur avec un bien meilleur rendement (87%), de plus aucune difficulté n'a été rencontrée lors de sa purification par colonne chromatographique car peu de produits secondaires ont été formés.

Tout d'abord le couplage a été tenté avec le ligand **29**. En effet, lors des essais sur les composés modèles, le produit de couplage avec l'acide boronique était plus facile à purifier. Cependant, les tentatives de couplage entre le ligand **29** et le précurseur de tecton Janus **28** se sont révélées infructueuses (Figure 3. 35).

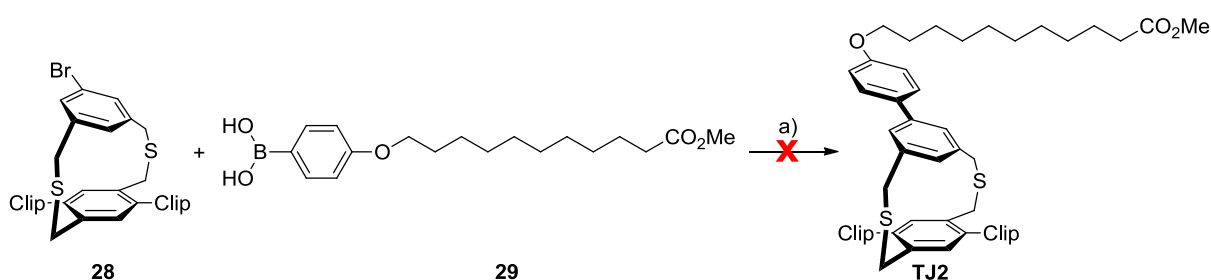


Figure 3. 35 – Essai de couplage entre le tecton Janus **28** et le ligand **29**. Conditions : a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ + PPh_3 5%, Na_2CO_3 , THF/ H_2O , reflux, 72h.

Seuls les produits de départ **28** et **29** ont été recouvrés.

Comme les essais sur les composés modèles ont montré que la réaction était également possible avec le dérivé borolane, seule sa purification étant plus délicate, le couplage a donc tenté avec cette fois ci le ligand portant une fonction aryl-borolane **30**.

Ce ligand a été engagé dans un couplage de Suzuki avec le tecton Janus **28** avec les mêmes conditions que précédemment (Figure 3. 35), mais sans succès à nouveau. Cependant un nouvel essai avec un mélange de solvants différent s'est révélé efficace et a mené au tecton Janus désiré **TJ2** (Figure 3. 36).

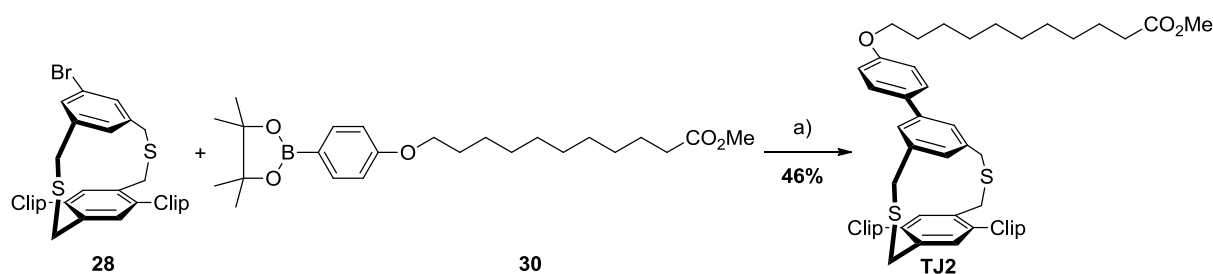


Figure 3. 36 – Couplage entre le tecton Janus 28 et le ligand 31. Conditions : a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ + PPh_3 5%, Na_2CO_3 , Toluène/ $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, reflux, 24h.

L'utilisation d'un mélange tertiaire de toluène, d'éthanol et d'eau ultra-pure en proportions 2:1:1 a en effet permis d'obtenir le tecton Janus **TJ2**, la purification par colonne chromatographique n'a pas posé de soucis particuliers et le tecton a été obtenu pur avec un rendement de 46%.

Le tecton Janus **TJ2** a ensuite été hydrolysé afin d'obtenir le tecton Janus portant le ligand alkylacide souhaité (Figure 3. 37).

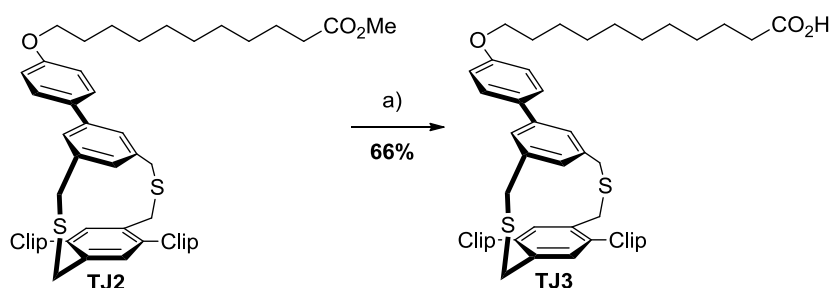


Figure 3. 37 – Hydrolyse du tecton Janus TJ2. Conditions : a) KOH , dioxane/ H_2O , reflux, 24h.

Différents essais d'hydrolyse ont été effectués pour obtenir ce tecton Janus **TJ3**. Tout d'abord l'hydrolyse a été effectuée avec de l'hydroxyde de potassium dans un mélange dioxane/eau en proportion 2:1 pendant une nuit à température ambiante, cependant l'analyse CCM du brut a indiqué que même si le tecton **TJ3** a bien été formé, l'ester de départ **TJ2** était encore présent. La réaction a été retentée avec un mélange de solvant THF/eau en proportion 2:1, mais le suivi CCM a indiqué qu'au bout de quatre jours la réaction n'avait toujours pas lieu et seul le produit de départ a été recouvré. La réaction a donc été relancée dans le mélange dioxane/eau mais en chauffant à reflux cette fois pendant 24h. A nouveau un mélange d'ester et d'acide a été obtenu, après purification sur colonne chromatographique le tecton Janus **TJ3** a été obtenu pur avec un rendement de 66%.

3.5. Conclusion

Le couplage de Suzuki-Miyaura entre un tecton Janus bromé et un ligand portant une fonction aryl-borolane a permis d'obtenir le tecton Janus portant un ligand alkylacide **TJ3**. Ce tecton Janus présente d'une part une base, composée de deux fonctions Clips, permettant son auto-assemblage sur HOPG et d'autre part le ligand alkylacide, séparé de la base par un pilier, permettant d'éviter son adsorption sur HOPG. Cette structure devrait permettre une meilleure interaction entre le ligand alkylacide et les nanoparticules, lors de leurs auto-assemblages sur HOPG.

4. Caractérisations

Les molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN du proton et du carbone, analyses élémentaires, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible (absorption et fluorescence). Ces caractérisations sont présentées en annexe et certains résultats de RMN du proton et de spectroscopie UV-visible sont détaillés dans cette partie.

4.1. Analyse RMN ^1H de la dégradation du tecton Janus **TJ1**

Sur les spectres RMN du tecton Janus **TJ1** avant dégradation (Figure 3. 39) et après dégradation (Figure 3. 40), le triplet du proton en alpha de l'acide carboxylique (H_{44} sur la Figure 3. 38) est visible à 2,28 ppm, ce qui prouve que le ligand a bien été greffé au tecton Janus.

La dégradation du tecton Janus **TJ1** semble être due à l'oxydation des atomes de soufres du pilier. En effet sur le spectre RMN du proton de l'échantillon pur, les signaux des CH_2 voisins des soufres (H_{28} et H_{29} sur la Figure 3. 38) sont visibles à des déplacements de 3,62, 3,92 et 4,30 ppm (Figure 3. 39), tandis que sur le spectre du

tecton après dégradation, ces signaux semblent avoir disparu (Figure 3. 40). De plus, une diminution du signal du proton H_{33} (signal à 6,09 ppm sur la Figure 3. 39) et l'apparition d'un massif vers 4 ppm (superposé au triplet des CH_2-O à 4,03 ppm sur la Figure 3. 40) sont observés.

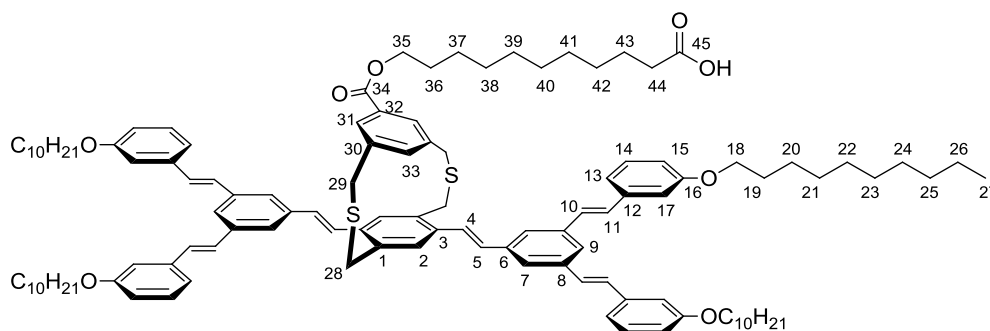


Figure 3. 38 – Structure chimique du tecton Janus TJ1.

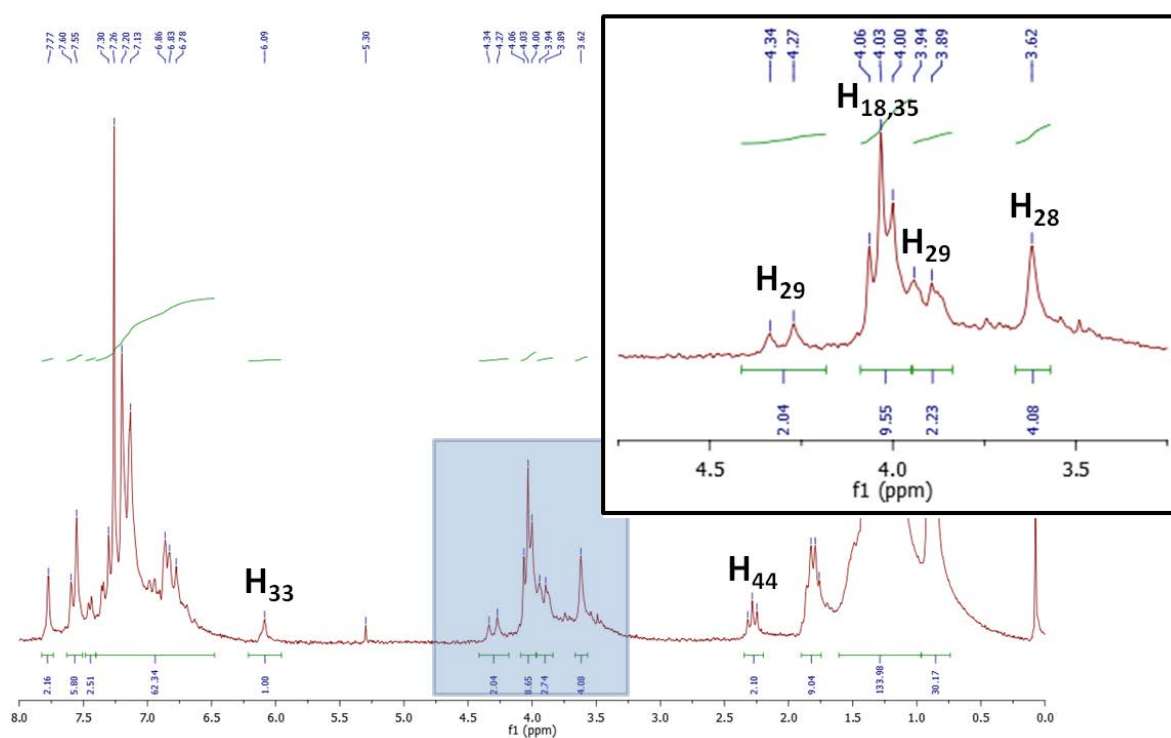


Figure 3. 39 – Spectre RMN 1H (200MHz) du composé TJ1 pur dans le $CDCl_3$ à température ambiante, encadré : Zoom de la région surlignée en bleu (de 3,25 à 4,75 ppm).

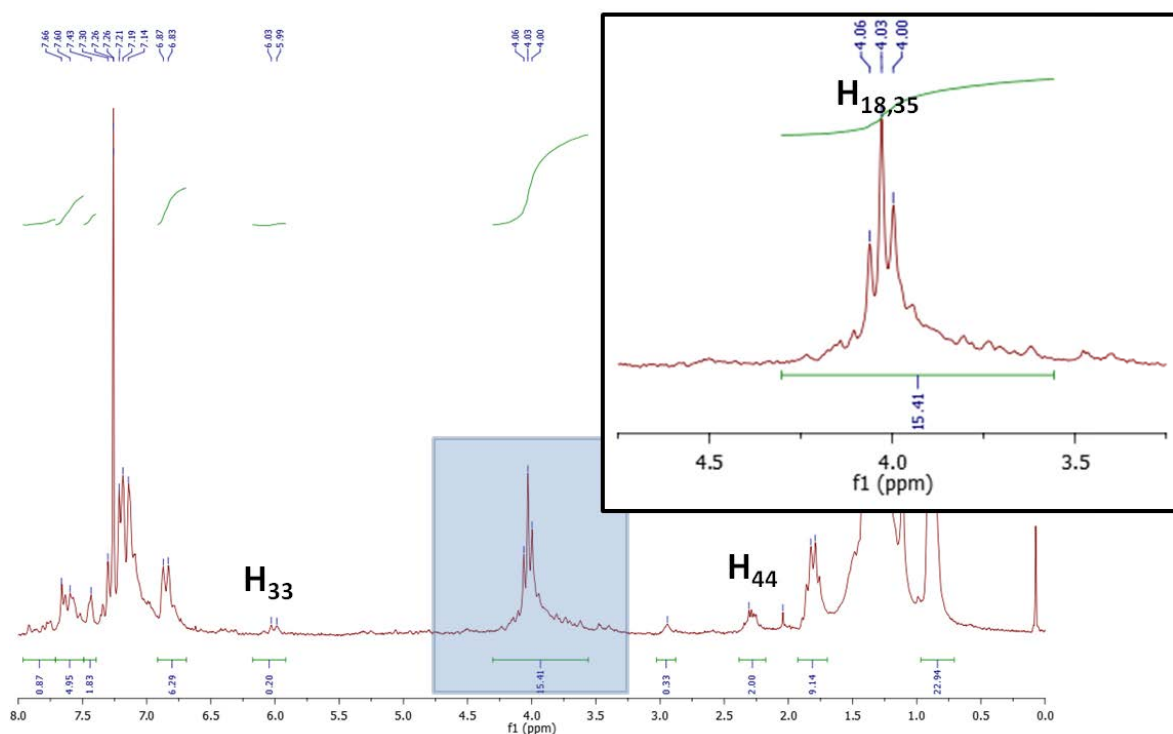


Figure 3. 40 – Spectre RMN ^1H (200MHz) du composé TJ1 dégradé dans le CDCl_3 à température ambiante, encadré : Zoom de la région surlignée en bleu (de 3,25 à 4,75 ppm).

En présence d'oxygène et de lumière les fonctions thioéthers ($\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$) pourraient s'être oxydées en sulfoxydes et sulfones comme illustré sur la Figure 3. 41.

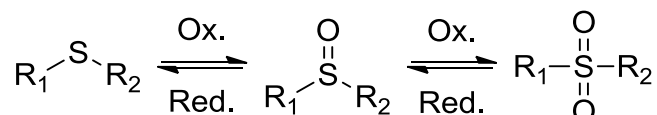


Figure 3. 41 – Oxydation d'un thioéther en sulfoxyde puis en sulfone.

L'oxydation des thioéthers est connue dans la littérature¹⁷⁸, cependant elle a lieu habituellement dans des conditions plus fortes, à pression et température élevées en présence d'oxygène, ou bien dans des conditions plus douces mais en présence d'oxydants forts (par exemple l'acide *m*-chloroperbenzoïque (mCPBA), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'acide nitrique (HNO_3), etc.). Il est donc plutôt inattendu d'observer cette réaction à température ambiante.

Cette réaction a pu avoir lieu lors du passage du produit brut sur colonne chromatographique. En effet les colonnes utilisées étaient à base de silice, qui est acide

et donc favorise l'oxydation, ce qui pourrait expliquer pourquoi le produit s'est dégradé au cours de son élution.

Il est à noter qu'une dégradation semblable a été observée avec les tectons Janus **23** et **24** lors de leur conservation à température ambiante pendant plusieurs mois. Cependant peu de difficultés ont été rencontrées lors de leurs purifications : en effet peu de produits secondaires ayant été formés lors de leurs synthèses, un passage rapide sur colonne chromatographique a suffi à les obtenir pur et l'oxydation des soufres n'a pas été observée à ce moment là.

4.2. Etudes photophysiques en solution du tecton Janus TJ3

4.2.1. Spectres d'absorption UV-visible

Tous les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés dans le chloroforme à 20°C, dans une gamme de concentrations comprises entre 10^{-6} mol.L⁻¹ et 10^{-5} mol.L⁻¹.

Afin d'observer l'influence du ligand sur les propriétés photophysiques du tecton Janus **TJ3**, le spectre d'absorption UV-visible de ce tecton a été enregistré et comparé à celui de la base du tecton, à savoir la molécule bifonctionnelle **2C₁₀**, ainsi qu'au spectre d'absorption d'une molécule modèle de l'étage **31** (Figure 3. 42).

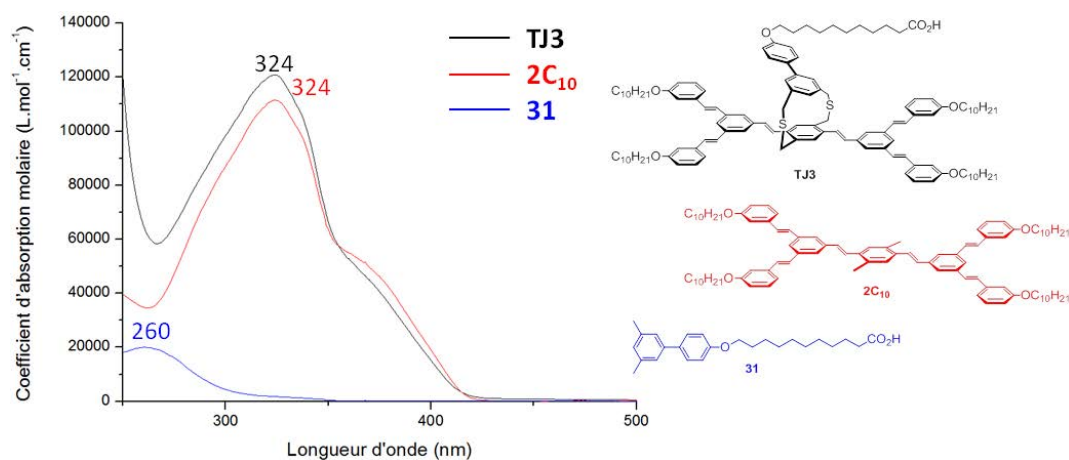


Figure 3. 42 – Spectres d'absorption UV-visible du tecton Janus **TJ3**, du composé **2C₁₀** et de la molécule modèle de l'étage **31**.

Le spectre d'absorption du tecton Janus **TJ3** est superposable aux spectres du composé **2C₁₀** et de la molécule modèle **31**. Ceci indique qu'à l'état fondamental, il n'y aurait pas de délocalisation à travers le pilier dithia-[3.3]métaparacyclophane.

Les valeurs des coefficients d'absorption molaire au maximum d'absorption du composé **TJ3** ($\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$) sont reportées dans le Tableau 3. 1.

Composé	Coefficient d'absorption molaire à 324 nm
TJ3	120812 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
2C₁₀	111545 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
31	1776 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹

Tableau 3. 1 – Coefficients d'absorption molaire (ϵ) à 324 nm du tecton Janus **TJ3**, du composé **2C₁₀** et de la molécule modèle de l'étage **31**.

4.2.2. Spectroscopie de fluorescence

Les spectres d'émission et d'excitation ont également été réalisés dans le chloroforme à 20°C, sur les mêmes échantillons ayant été analysés précédemment en spectroscopie UV-visible, à savoir le tecton Janus **TJ3**, le composé **2C₁₀**, ainsi que la molécule modèle **31** (Figure 3. 43).

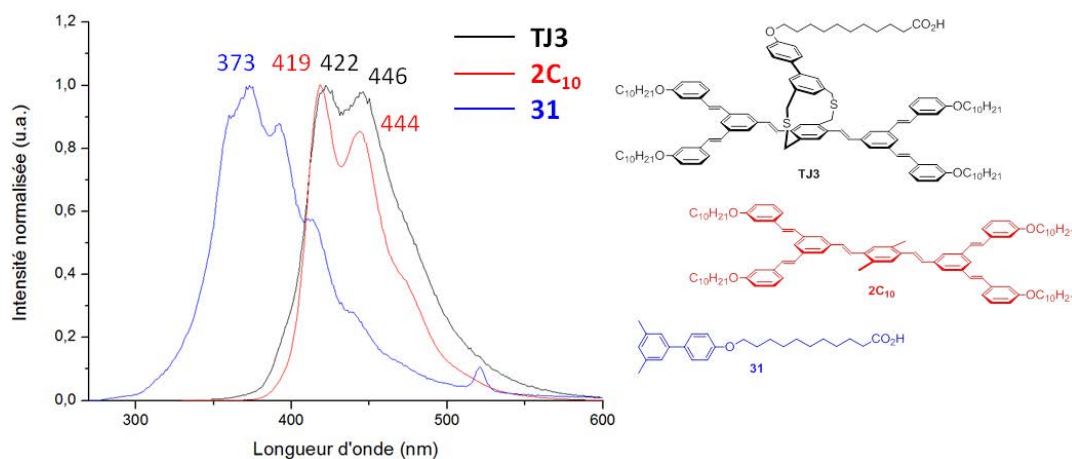


Figure 3. 43 – Spectres d'émission du tecton Janus **TJ3**, du composé **2C₁₀** et la molécule modèle **31**.

Les spectres d'émission sont obtenus en excitant les composés à leur maximum d'absorption, soit à 324 nm pour le tecton Janus **TJ3** et le composé **2C₁₀** et à 260 nm pour la molécule modèle **31**. Le spectre du tecton Janus présente des maxima d'émission

à 422 nm et 446 nm, ce qui est très proche des résultats obtenus avec le composé **2C₁₀**, avec un effet bathochrome peu significatif de 3 nm. L'étage du tecton Janus ne semble donc pas avoir d'influence notable sur l'émission de ce composé.

Les spectres d'excitation de ces molécules ont également été enregistrés à leurs pics d'émission. Dans tous les cas ces spectres obtenus sont similaires aux spectres d'absorption des molécules respectives. Il peut être conclu que dans chaque cas, une seule espèce est présente à l'état excité.

Pour conclure, le tecton Janus **TJ3** présente des propriétés photophysiques similaires à celles du composé **2C₁₀**, qui correspond structurellement à la base du tecton Janus. La présence du ligand sur le niveau supérieur du tecton Janus **TJ3** semble donc avoir une influence négligeable sur ses propriétés optiques.

5. Formation de réseaux auto-assemblés de tectons Janus

Les auto-assemblages et leur observation par STM ont été effectués dans l'équipe du Dr. Charra (CEA, LEPO). Ces analyses ont été effectuées à l'interface phényloctane/HOPG, le protocole de dépôt des solutions de tectons Janus étant le même que celui détaillé dans le chapitre 2 (partie 1.4).

5.1. Observations STM du tecton Janus portant un ligand alkylester TJ2

Tout d'abord le tecton Janus **TJ2**, portant un ligand alkylester, a été imagé, afin d'observer la formation d'auto-assemblages sans l'influence des fonctions acides (qui pourraient former des liaisons hydrogène entre elles et donc modifier l'auto-assemblage obtenu). Les conditions expérimentales choisies initialement sont celles reportées pour l'observation de réseaux auto-assemblés de tectons Janus¹¹².

Ce tecton a donc été déposé en solution à $c = 10^{-4}$ M à température ambiante. Les images STM obtenues sont présentées sur la Figure 3. 44.

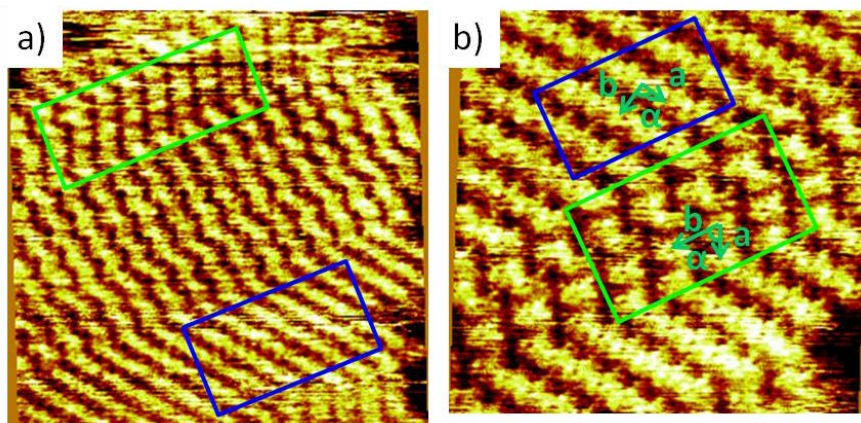


Figure 3. 44 – a) Image STM du tecton Janus TJ2 sur longue distance ($V = -1080$ mV, $I = 16$ pA, 60×60 nm²); b) Image STM du tecton Janus TJ2 sur courte distance ($V = -630$ mV, $I = 18$ pA, 32×32 nm²).

Deux réseaux, A (Figure 3. 44, rectangles verts) et B (Figure 3. 44, rectangles bleus) sont obtenus simultanément, ces réseaux correspondent respectivement au réseau nanoporeux et au réseau dense observés lors de l'auto-assemblage de molécules **2C₁₀**, modèles de la base du tecton Janus (Chapitre 2, Figure 2.2). Les paramètres de mailles de ces réseaux sont les mêmes que ceux obtenus pour les réseaux de molécules **2C₁₀**, à savoir pour le réseau A, $a = 3,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$; $b = 2,1 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ et $\alpha = 65^\circ \pm 3^\circ$ et pour le réseau B, $a = 2,7 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$; $b = 2,5 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ et $\alpha = 85^\circ \pm 3^\circ$. Le tecton Janus **TJ2** a donc un comportement similaire à celui de sa base, comme attendu. Cependant, un léger effet « brouillard » est observé sur les images, celui-ci pourrait être dû à des interactions entre les ligands alkylesters et la pointe STM. En effet, ces ligands étant « libres » (par oppositions à la base adsorbée sur la surface et au pilier rigide), ceux-ci pourraient interférer avec la pointe.

5.2. Observations STM du tecton Janus portant un ligand alkylacide TJ3

Puisqu'il a été démontré que le tecton Janus **TJ2** est capable de s'auto-assembler sur HOPG et former des réseaux nanoporeux, les auto-assemblages et leur observation par STM ont été poursuivies avec le tecton Janus **TJ3**, qui est la molécule d'intérêt, puisque portant le ligand alkylacide. Les conditions de dépôt restent à optimiser afin d'obtenir de larges domaines de réseaux nanoporeux.

Le tecton Janus **TJ3** a tout d'abord été déposé dans les mêmes conditions que son homologue ester, soit en solution à $c = 10^{-4} \text{ M}$ à température ambiante. Les images STM obtenues sont présentées sur la Figure 3. 45.

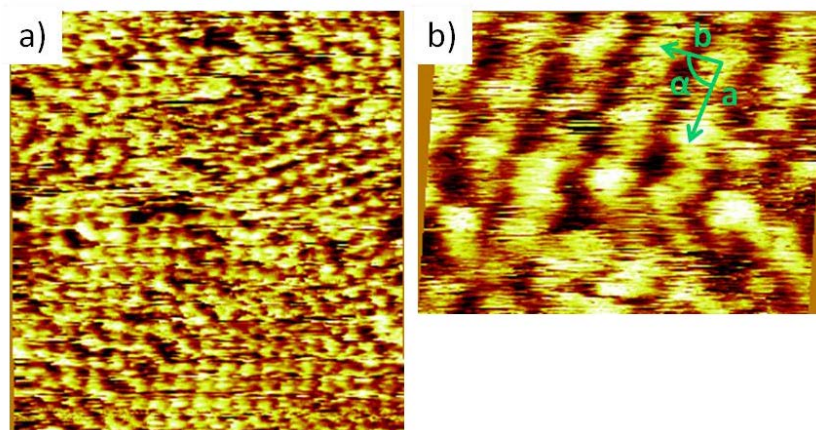


Figure 3. 45 – a) Image STM du tecton Janus TJ3 sur longue distance pour $c = 10^{-4} \text{ M}$ ($V = -1260 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ pA}$, $50 \times 50 \text{ nm}^2$) ; b) Image STM du tecton Janus TJ3 à courte distance pour $c = 10^{-4} \text{ M}$ ($V = -990 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ pA}$, $15 \times 15 \text{ nm}^2$), $a = 2,7 \text{ nm}$, $b = 2,5 \text{ nm}$ et $\alpha = 85^\circ$.

Dans ces conditions expérimentales, seul le réseau dense est observé, de plus les domaines sont assez petits (moins de 50 nm^2). Ceci peut être dû à une grande densité de molécules sur la surface, de plus les liaisons hydrogène entre les fonctions acides pourraient favoriser un rapprochement entre les tectons. Cela peut expliquer qu'aucun réseau nanoporeux n'ait été formé, contrairement à ce qui a été observé lors de l'auto-assemblage du tecton Janus **TJ2** dans les mêmes conditions.

Un nouveau dépôt a été effectué à $c = 10^{-5} \text{ M}$. A présent les deux réseaux A (Figure 3. 46, rectangle vert) et B (Figure 3. 46, rectangle bleu) sont observés simultanément.

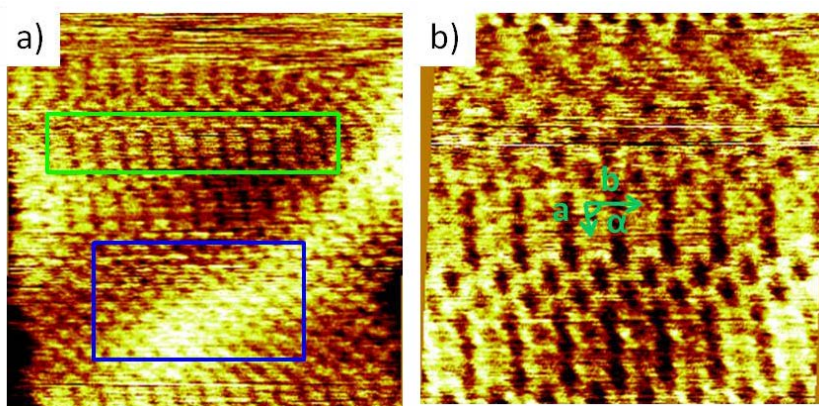


Figure 3. 46 – a) Image STM du tecton Janus TJ3 sur longue distance pour $c = 10^{-5} \text{ M}$ ($V = -630 \text{ mV}$, $I = 16 \text{ pA}$, $60 \times 60 \text{ nm}^2$) ; b) Image STM du tecton Janus TJ3 à courte distance pour $c = 10^{-5} \text{ M}$ ($V = -1080 \text{ mV}$, $I = 18 \text{ pA}$, $30 \times 30 \text{ nm}^2$), $a = 3,9 \text{ nm}$, $b = 2,1 \text{ nm}$ et $\alpha = 70^\circ$.

Des domaines étroits de réseaux nanoporeux sont formés, ces réseaux font jusqu'à 100 nm de long, mais sont larges de seulement trois à cinq tectons. Les domaines denses sont quant à eux de plus grande taille. Ici encore, la présence de la fonction acide réduit la concentration seuil de stabilité thermodynamique du réseau nanoporeux comme vu lors de l'étude de la molécule à ligands acides **2C_A** (Figure 2. 33).

Lors du dépôt à $c = 5.10^{-6}$ M les deux réseaux sont toujours présents, mais les domaines nanoporeux sont plus larges (Figure 3. 47). Les domaines nanoporeux font jusqu'à 90 nm de large quelle que soit la direction et un léger « brouillard » est toujours observé.

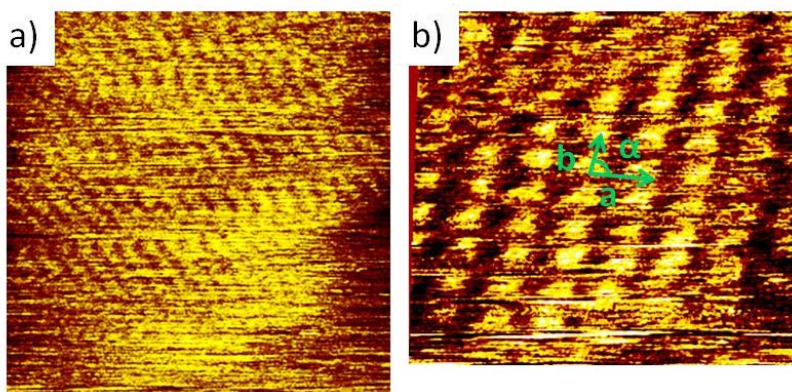


Figure 3. 47 - a) Image STM du tecton Janus TJ3 sur longue distance pour $c = 5.10^{-5}$ M ($V = -600$ mV, $I = 17$ pA, 90×90 nm²) ; b) Image STM du tecton Janus TJ3 à courte distance pour $c = 5.10^{-5}$ M ($V = -688$ mV, $I = 20$ pA, 28×28 nm²), $a = 3,9$ nm, $b = 2,1$ nm et $\alpha = 70^\circ$.

Afin d'obtenir uniquement des domaines nanoporeux de plus grande taille, la concentration a été diminuée jusqu'à $c = 10^{-6}$ M, cependant plus aucun réseau n'a alors été observé, malgré de nombreuses tentatives. La densité de molécules sur la surface est probablement trop faible par rapport aux contaminants pour permettre la formation d'un réseau auto-assemblé.

Une autre tentative a été faite en chauffant le système. En effet il a été montré que des blocages cinétiques pouvaient empêcher la formation des réseaux nanoporeux, même lorsque ceux-ci constituent la phase thermodynamiquement la plus stable⁹³ (chapitre 1, Figure 1. 24). Le tecton Janus **TJ3** en solution à $c = 5.10^{-6}$ M a donc été déposé sur HOPG à température ambiante puis le système a été chauffé à 60°C à l'aide d'un dispositif à effet Peltier placé directement sous l'échantillon, suivant la procédure

décrite par Bellec *et al*⁶⁹. Cependant aucun réseau n'a pas été observé : le chauffage semble dans ce cas défavorable à l'auto-assemblage des tectons. Il est à noter également que le chauffage génère plus de bruit et de dérive thermique, ce qui défavorise l'observation des auto-assemblages par STM.

5.3. Conclusion

L'étude STM de l'auto-assemblage sur HOPG des tectons Janus a montré que ceux-ci peuvent former deux types de réseaux, un réseau dense et un réseau nanoporeux. La nature du groupement terminal du ligand (ester ou acide) semble n'influencer que légèrement l'organisation obtenue, les auto-assemblages de tectons Janus à ligand alkylacide menant un peu plus difficilement à la formation de domaines nanoporeux. Les images obtenues ne sont pas toujours très nettes, ce qui peut être dû à des interactions entre la pointe STM et les ligands, puisque ceux-ci ne sont pas rigides et peuvent s'étendre perpendiculairement à la surface.

L'organisation des tectons sur la surface dépend de la concentration de l'échantillon, plus la concentration est élevée et plus les domaines sont petits, et plus il y a présence de réseaux denses. Ainsi pour obtenir de larges domaines nanoporeux il est préférable de travailler à basse concentration ($c = 5.10^{-6}M$) ; cependant à une concentration trop faible aucun réseau n'a été observé. La température influence également la formation de réseaux puisque lors de l'étude à 60°C aucun réseau n'a été observé non plus.

Les domaines nanoporeux présentent les mêmes paramètres de maille que ceux des réseaux nanoporeux formés par la base seule (**2C₁₀**), ce qui confirme que les tectons Janus s'auto-assemblent *via* l'adsorption sur HOPG de leur base portant les fonctions « Clip moléculaire », par interdigitation des chaînes alkyles. Ainsi la présence du ligand, qu'il soit ester ou acide, semble avoir peu d'influence sur la structure de l'auto-assemblage des tectons sur la surface, lorsque celui-ci se forme.

6. Conclusion

Le tecton Janus portant un ligand alkylacide **TJ3** (Figure 3. 48) a été synthétisé grâce à un couplage de Suzuki-Miyaura entre un précurseur de tecton Janus bromé et un ligand portant une fonction borolane (dérivé pinacol ester de l'acide boronique). Ce ligand est surélevé de la base du tecton grâce à un pilier, ce qui a permis de le découpler de la surface lors de l'auto-assemblage du tecton Janus sur HOPG, formant ainsi un réseau pseudo-3D. De plus il présente une chaîne alkylacide de onze carbones, devant lui permettre d'interagir par chimisorption avec le cœur métallique des nanoparticules lorsque celles-ci seront ajoutées au réseau.

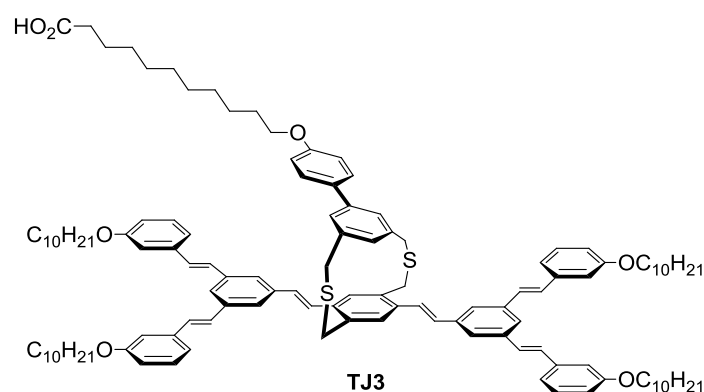


Figure 3. 48 – Le tecton Janus porteur du ligand alkylacide.

Les observations STM à l'interface liquide-solide ont montré que le tecton Janus **TJ3** s'auto-assemble sur surface d'HOPG en un réseau nanoporeux ou en un réseau dense suivant la concentration de l'échantillon lors du dépôt, ces réseaux correspondant tout deux à ceux observés avec les molécules modèles de la base (**2C₁₀**). L'obtention de domaines nanoporeux majoritaires (par rapport aux domaines denses) faisant jusqu'à 100 nm de large a lieu à une concentration intermédiaire de $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ dans le phényloctane à température ambiante.

Par la suite, ce réseau nanoporeux pseudo-3D pourrait permettre d'immobiliser des nanoparticules dans ses cavités. Les nanoparticules devraient être stabilisées sur le réseau grâce aux interactions entre les ligands alkylacides du réseau et le cœur métallique des nanoparticules (Figure 3. 49).

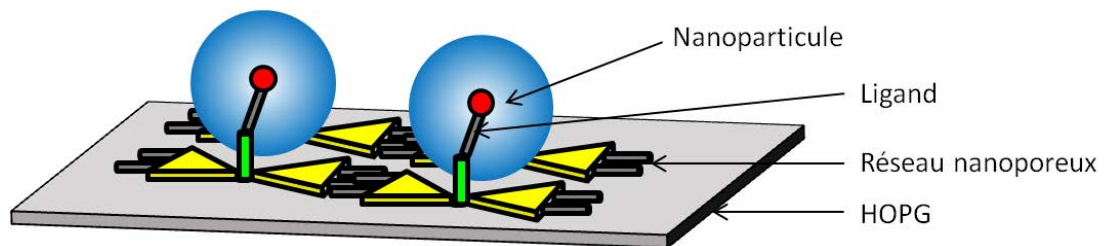


Figure 3. 49 – Représentation schématique de l'organisation attendue des nanoparticules sur un réseau nanoporeux de tectons Janus TJ3 auto-assemblés sur HOPG.

Chapitre 4

Réseaux auto-assemblés sur substrat d'or

Les briques moléculaires présentées dans les chapitres 2 et 3 mènent à des auto-assemblages sur graphite HOPG. Cependant leurs structures chimiques ne permettent pas de transposer ces réseaux sur d'autres substrats, en effet la fonction « Clip moléculaire » qui dirige les auto-assemblages a été conçue spécifiquement pour une surface d'HOPG.

Dans ce contexte, il serait intéressant de développer une nouvelle famille de composés aptes à s'auto-assembler sur d'autres substrats, plus propices pour une utilisation dans le domaine de la plasmonique, tel que l'or Au(111).

Ce chapitre va donc être consacré à la conception de nouveaux tectons, capables de s'auto-assembler sur substrat d'or tout en conservant leur capacité à interagir avec les nanoparticules, afin d'obtenir à terme des réseaux de nanoparticules organisées sur or.

1. Conception de nouveaux tectons aptes à s'auto-assembler sur substrat d'or

1.1. Intérêt du substrat d'or

À l'échelle nanométrique, l'interaction lumière-matière est susceptible de manifester un comportement physique distinct de celui communément rencontré à l'échelle macroscopique. Cette thématique couvre le domaine de la nanophotonique. Les propriétés photoniques de la matière condensée dépendent autant des propriétés intrinsèques de ses constituants (molécules, réseau cristallin,...) que de leur organisation aux échelles nanométriques.

La plasmonique moléculaire est une partie de la nanophotonique qui traite les différents mécanismes d'interaction photonique entre des molécules conjuguées et des nanostructures métalliques, telles que l'or Au(111). Ce domaine trouve des applications dans la miniaturisation de circuits électroniques¹¹⁷, le photovoltaïque¹⁷⁹ et les capteurs¹⁸⁰.

1.2. Nouvelles briques moléculaires

Les réseaux auto-assemblés supramoléculaires pourraient être utilisés dans ce domaine grâce à leur géométrie contrôlée à l'échelle nanométrique. Cependant les briques moléculaires synthétisées précédemment (molécules bifonctionnelles et tectons Janus) ont été conçues spécifiquement pour s'auto-assembler sur une surface de type carbone hybridé sp^2 (HOPG, graphène). En effet la robustesse de ces réseaux est due non seulement aux interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles des fonctions Clips de ces molécules, mais aussi à une bonne compatibilité entre les chaînes alkyles et les paramètres de maille d'HOPG. Sur Au(111) les alcanes peuvent également former des structures lamellaires stables¹⁸¹ mais leur auto-assemblage est très sensible au nombre de groupements méthylènes des chaînes. Ceci est dû à l'incompatibilité entre les chaînes alkyles et les paramètres de maille d'Au(111). Bien qu'il existe dans la littérature

quelques exemples d'auto-assemblages sur Au(111) de molécules π -conjuguées portant des chaînes alkyles^{21,22}, les molécules comportant les fonctions « Clip moléculaire » présentées dans les chapitres précédents ne mènent pas à un auto-assemblage stable et régulier. Cependant, afin de conserver une stratégie similaire mais sur substrat d'or, une nouvelle molécule a été conçue au sein de l'équipe du Pr. Attias, appelée « Clip minimal »²⁸. Cette molécule, composée de quatre chaînes alkyles à dix carbones liées entre elles par un groupement stilbène, s'auto-assemble à la fois sur HOPG et sur Au(111) (Figure 4. 1).

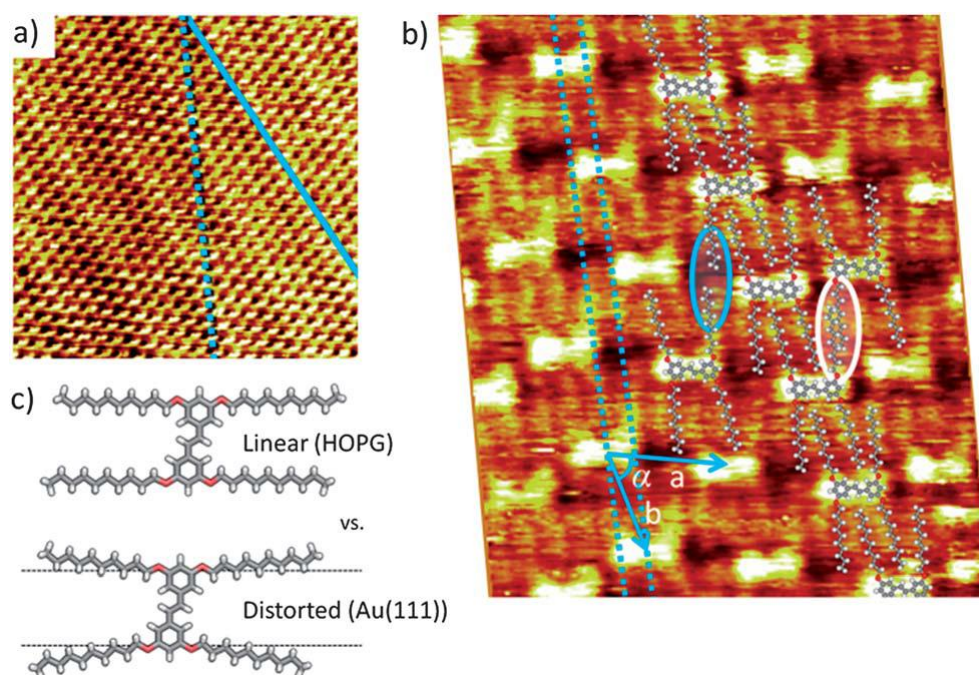


Figure 4. 1 – Auto-assemblage du Clip minimal à l'interface phényloctane/Au(111). a) Image STM sur longue distance ($V = -1000$ mV, $I = 25$ pA, 34×34 nm²) ; b) Image STM haute résolution ($V = -1100$ mV, $I = 25$ pA, 9×10 nm²) ; c) Représentation schématisée du Clip minimal absorbé sur HOPG et Au(111). D'après ²⁸.

Afin d'ajouter un niveau supérieur à cette molécule, une autre structure a été développée au sein du laboratoire par la Docteure Elena Zaborova (Figure 4. 2 a)). Des résultats préliminaires ont montré que cette molécule s'auto-assemble sur Au(111) en un réseau régulier (Figure 4. 2 b) et c)).

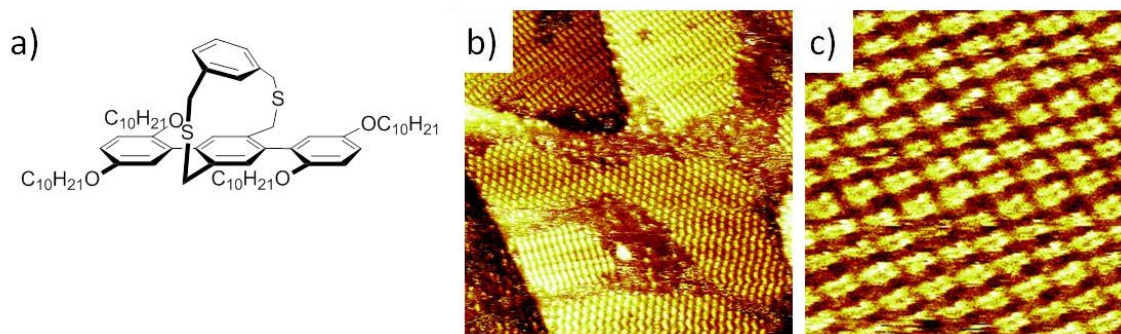


Figure 4. 2 - a) Molécules présentant une fonction « Clip moléculaire » modifiée structurellement afin de permettre un auto-assemblage sur Au(111) et un pilier dithia-[3.3]méta-paracyclophane ; b) Image STM sur une longue-distance de cette molécule ($V = -300$ mV, $I = 3$ pA, 100×100 nm²) ; c) Image STM sur courte distance de cette molécule ($V = -300$ mV, $I = 3$ pA, 17×17 nm²).

La topologie des auto-assemblages formés par interactions de van der Waals étant difficile à prédire sur Au(111), une autre approche a également été étudiée par la Dr. Zaborova. Il s'agit de remplacer les chaînes alkyles par des fonctions acides carboxyliques, afin de diriger l'auto-assemblage *via* des liaisons hydrogène entre ces fonctions. La liaison hydrogène étant directive et sélective quel que soit le substrat, il est donc plus facile de prédire la topologie des réseaux obtenus. C'est pourquoi les briques moléculaires présentées sur la Figure 4. 3 ont été récemment synthétisées.

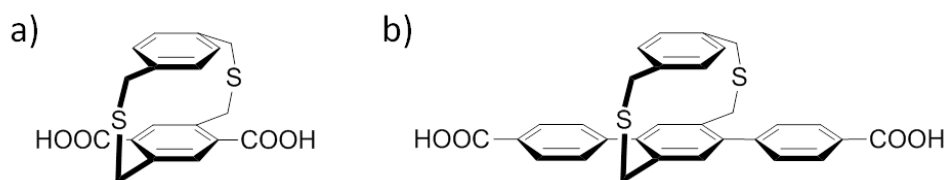


Figure 4. 3 - a) Molécule présentant une base acide téréphtalique et un pilier dithia-[3.3]paracyclophane ; b) Molécule présentant une base acide terphényle et un pilier dithia-[3.3]paracyclophane.

Ces composés sont en cours de caractérisation par STM, mais des résultats préliminaires ont été obtenus avec une molécule modèle possédant une base terphényle (Figure 4. 4 a)). Celle-ci s'auto-assemble sur Au(111) en un réseau régulier (Figure 4. 4 b)), ce qui est encourageant.

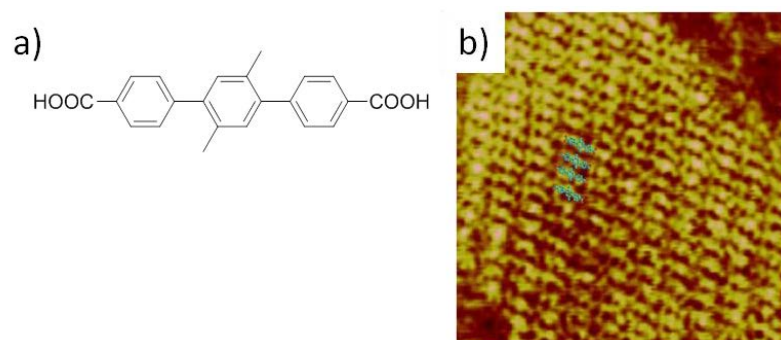


Figure 4. 4 – a) Molécule modèle de la base terphényle ; b) Image STM de son auto-assemblage sur Au(111) (20x20 nm²) et modèle superposé.

De nouveaux tectons vont donc être conçus, présentant une base guidant l'auto-assemblage par liaisons hydrogène entre des fonctions acides (et non plus des fonctions « Clip moléculaire »), tout en conservant les structures du pilier et du ligand déjà développées et optimisées dans le chapitre 3.

Plus précisément, deux structures sont envisagées. La plus simple possède une base acide téréphtalique (Figure 4. 5 a)) et la seconde possède une base terphényle (Figure 4. 5 b)). Ces tectons sont appelés respectivement **DA1** et **DA2** car ils comportent chacun deux fonctions acides.

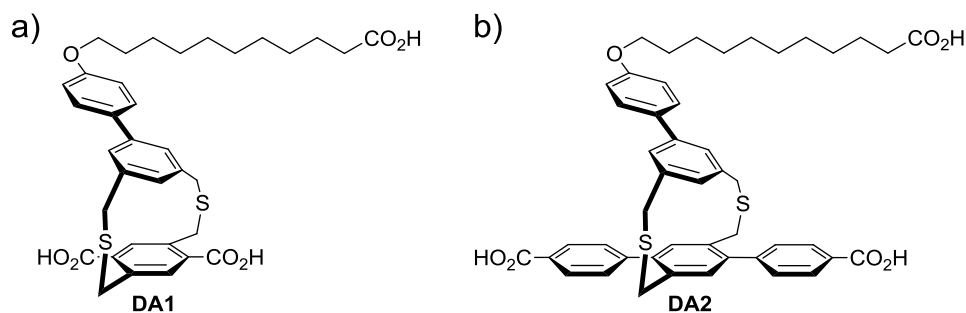


Figure 4. 5 – a) Structure chimique du tecton diacide DA1 ; b) Structure chimique du tecton diacide DA2.

Ces tectons Janus devraient s'auto-assembler sur Au(111) grâce à la formation de liaisons hydrogène entre leurs fonctions acides. En effet, des exemples d'auto-assemblages de molécules présentant des bases similaires ont déjà été reportés dans la littérature.

1.3. Prédiction des auto-assemblages sur Au(111)

Par exemple, Le dépôt sur Au(111) d'acide téréphtalique (TPA) a été décrit dans la littérature¹⁸². Cette molécule s'auto-assemble en un réseau linéaire grâce à la formation de liaisons hydrogène entre ses fonctions acides, comme illustré en Figure 4. 6.

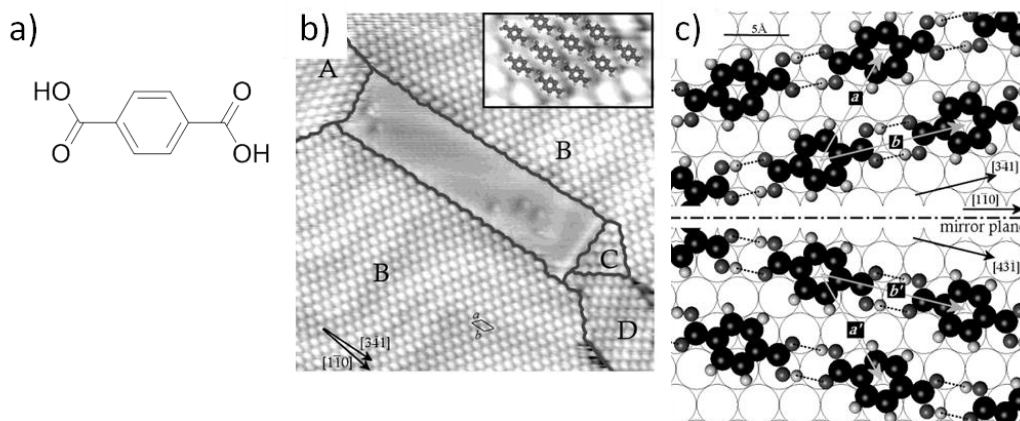


Figure 4. 6 - a) Structure chimique de l'acide téréphtalique (TPA) ; b) Image STM de son auto-assemblage sur Au(111) ($V = -20\text{mV}$, $I = 500\text{ pA}$, $28 \times 28\text{ nm}^2$), encadré : zoom sur l'image STM et modèle superposé ; c) Modèle associé. D'après ⁹⁶.

Les tectons **DA1** et **DA2** comportant chacun deux fonctions acides sur leur base, l'auto-assemblage attendu est donc également un réseau linéaire formé par des liaisons hydrogène entre deux fonctions acides qui se font face, tel qu'illustré en Figure 4. 7. Puisque le réseau attendu devrait être linéaire, seul le paramètre de maille « a » est indiqué. Pour le réseau formé par le tecton **DA1** le paramètre de maille « a » devrait être d'environ 1,1 nm et pour le réseau formé par le tecton **DA2** $a = 1,9\text{ nm}$.

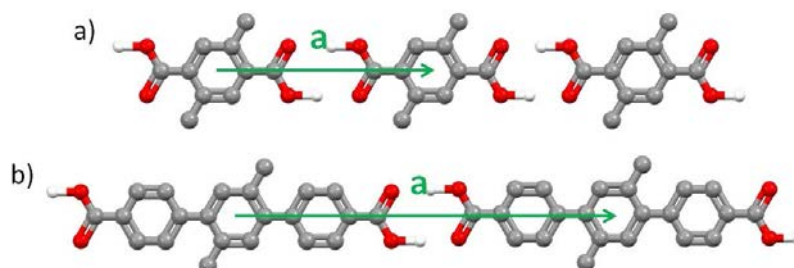


Figure 4. 7 - Modélisation des réseaux linéaires attendus (pour simplifier la modélisation seule la base des tectons a été représentée) : a) Tecton DA1 ; b) Tecton DA2.

De plus, des réseaux formés par des liaisons hydrogène entre trois fonctions acides carboxyliques ont été reportés dans la littérature lors de l'auto-assemblage de molécules d'acide trimésique (TMA)⁸⁴, tel qu'illustré en Figure 4. 8.

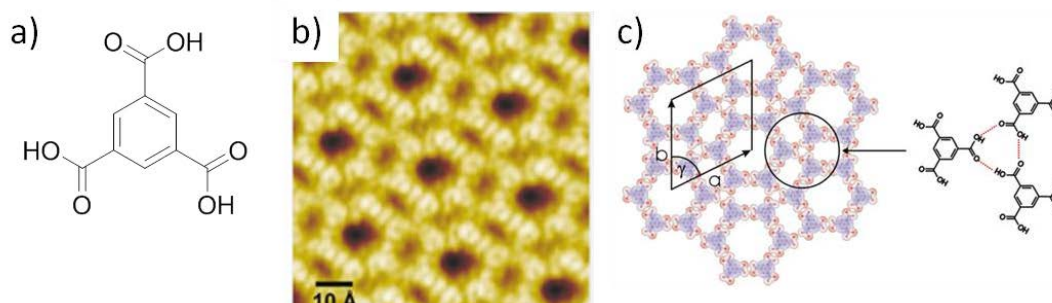


Figure 4. 8 – a) Structure chimique du TMA ; b) Image STM du réseau formé par l'auto-assemblage de TMA ($V = -1400$ mV, $I = 126$ pA) ; c) Modèle associé ($a = b = 2,70$ nm, $\gamma = 60^\circ$). D'après ⁸⁴.

En s'inspirant de ces travaux, nous pourrions donc espérer obtenir des réseaux nanoporeux à motif nid d'abeille avec les tectons **DA1** et **DA2**, s'il est possible de contrôler la densité de tectons sur la surface pour la rendre assez faible (Figure 4. 9 et Figure 4. 10).

Les paramètres de maille du réseau nanoporeux idéalement formé par le tecton **DA1** seraient alors $a = b = 2,3$ nm et $\alpha = 60^\circ$, le diamètre des cavités étant de 1,7 nm (Figure 4. 9). Ce diamètre est plus petit que la taille des nanoparticules (1,8 nm de diamètre pour le cœur métallique, 3,8 nm de diamètre avec les ligands oléylamine), mais il peut être envisagé que lorsque celles-ci seront ajoutées à ce réseaux, elles se placeraient sur une cavité et les six autres cavités l'entourant seraient vacantes.

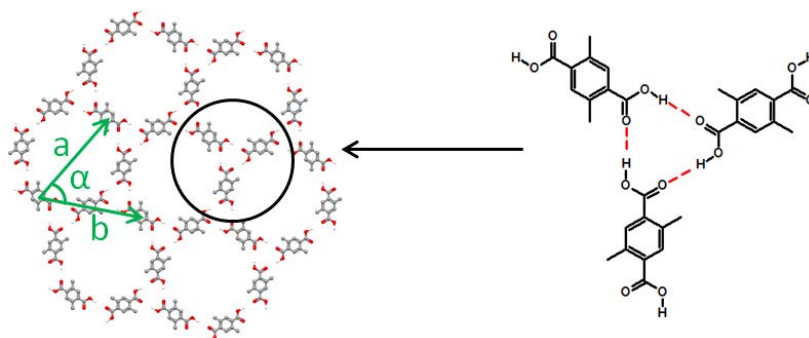


Figure 4. 9 – Modélisation du réseau nanoporeux qui pourrait être formé par le tecton **DA1** (pour simplifier la modélisation seule la base des tectons a été représentée).

De la même manière, les paramètres de maille du réseau nanoporeux potentiel formé par le tecton **DA2** seraient $a = b = 3,7$ nm et $\alpha = 60^\circ$, le diamètre des cavités étant alors de 3,3 nm (Figure 4. 10). A nouveau les cavités sont plus petites que les nanoparticules, mais il peut être envisagé que les nanoparticules se placeront de la même façon que pour le réseau **DA1** (une cavité occupée et les cavités l'entourant vacantes).

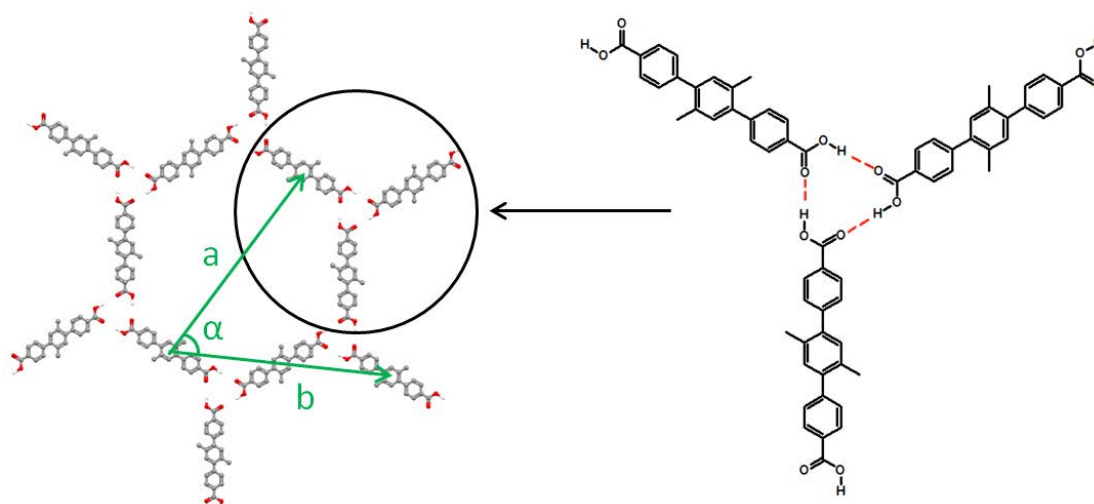


Figure 4. 10 – Modélisation du réseau nanoporeux qui pourrait être formé par le tecton DA2 (pour simplifier la modélisation seule la base des tectons a été représentée)..

Enfin, comme cela a été vu lors de l'étude bibliographique (chapitre 1), une autre méthode pour favoriser l'obtention de réseaux nanoporeux serait de former un auto-assemblage *via* des interactions métal-ligand, tel que cela a été reporté dans la littérature avec des molécules de TPA et de TDA, co-adsorbées avec du fer, sur un substrat de Cu(100)⁹⁶ (Figure 4. 11).

En effet, les tectons **DA1** et **DA2** présentant des bases structurellement identiques au TPA et au TDA, ceux-ci pourraient former un auto-assemblage similaire. De plus, ces réseaux de TPA et TDA ont prouvé leur efficacité à piéger des molécules invitées dans leurs cavités, ce qui est prometteur quant à la capture de nanoparticules.

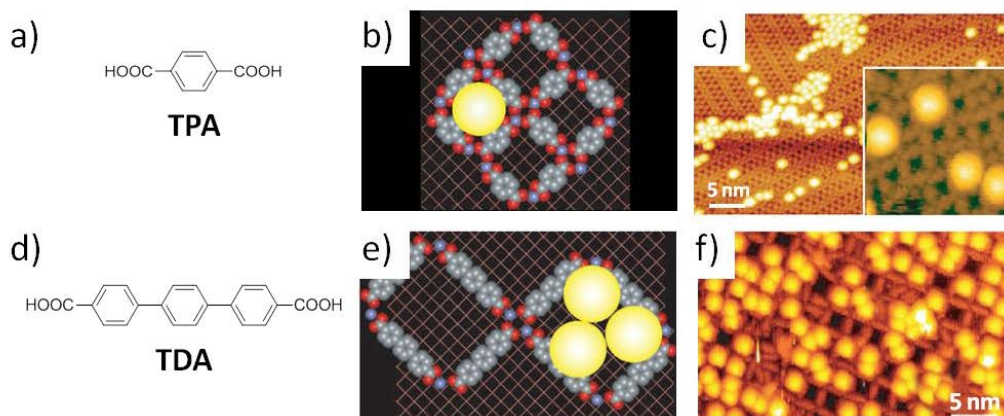


Figure 4. 11 – a) Structure chimique du TPA ; b) Modèle de son auto-assemblage, présentant un C60 dans une cavité ; c) Image STM du système hôte-invités obtenu ; d) Structure chimique du TDA ; e) Modèle de son auto-assemblage, présentant 3 C60 dans une cavité ; f) Image STM du système hôte-invités obtenu. D'après ⁹⁶.

2. Synthèse

2.1. Rappel de la structure des deux nouveaux tectons Janus

Cette partie va être consacrée à la synthèse des nouveaux tectons Janus **DA1** et **DA2**. Leur base est composée d'un cycle aromatique qui d'une part porte l'étage supérieur et d'autre part est fonctionnalisé des acides carboxyliques, soit directement sur le cycle aromatique, soit espacés structurellement par des cycles aromatiques (R sur la Figure 4. 12).

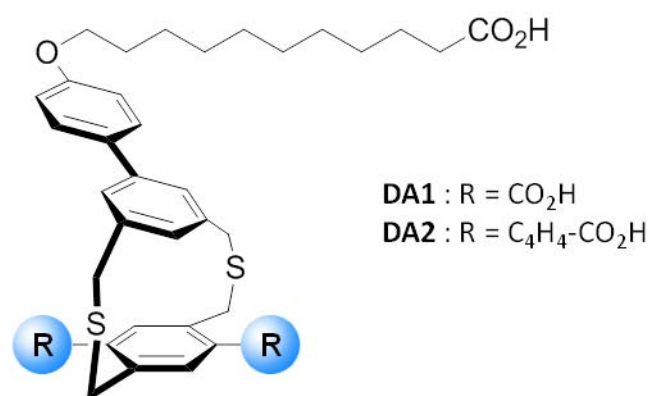


Figure 4. 12 – Structure chimique des nouveaux tectons Janus.

2.2. Synthèse du tecton présentant une base acide téréphtalique DA1

Le tecton Janus **DA1** est obtenu suivant le schéma rétrosynthétique illustré en Figure 4. 13.

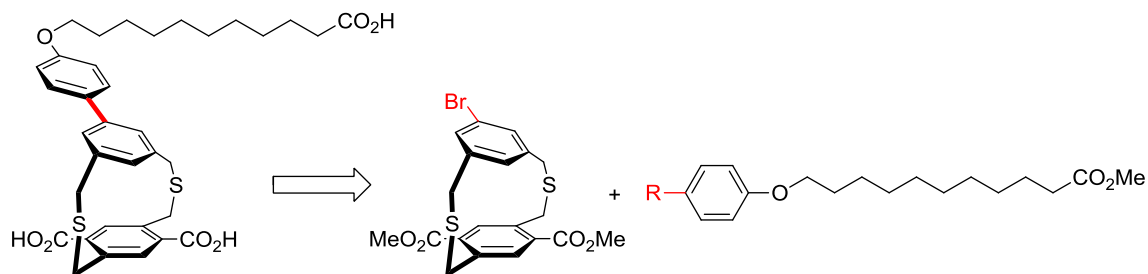


Figure 4. 13 – Rétrosynthèse du tecton Janus **DA1**.

Basée sur la synthèse mise au point pour obtenir le tecton Janus **TJ3**, cette synthèse passe par un couplage de Suzuki entre un pilier bromé et un ligand porteur d'une fonction borolane. Ces deux composés ont déjà été utilisés lors de la synthèse du tecton Janus **TJ3**, il s'agit du pilier **P2** et du ligand **30**, leur synthèse a donc déjà été décrite dans le chapitre 3.

Le tecton Janus portant le ligand est donc obtenu grâce au couplage de Suzuki entre ces deux composés. Cette réaction a été optimisée pour l'ajout du ligand à un tecton Janus bromé (composé **28**), il en a été conclu que les meilleures conditions expérimentales pour le couplage étaient de générer tout d'abord le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ *in situ*, puis d'effectuer la réaction dans un mélange ternaire de toluène, d'éthanol et d'eau ultra-pure, en utilisant du carbonate de sodium comme base. Ces conditions de synthèse ont donc été transposées au pilier intermédiaire (Figure 4. 14).

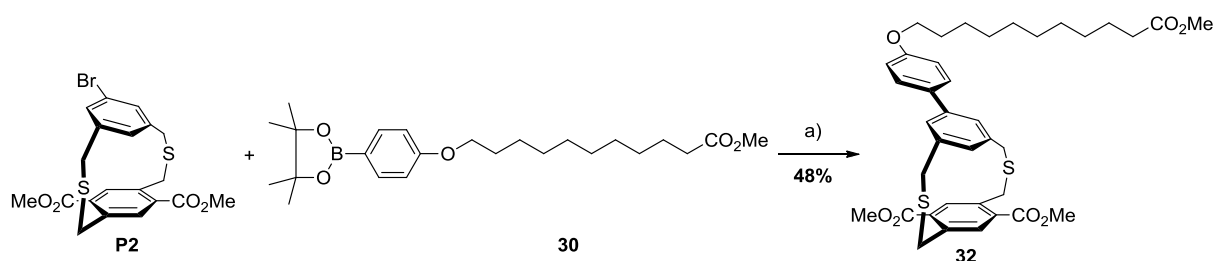


Figure 4. 14 – Couplage entre le Pilier **P2** et le ligand **31**. Conditions : a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ + PPh_3 5%, Na_2CO_3 , Toluène/ $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, reflux, 24h.

Le composé **32** a été obtenu pur avec un rendement de 48% après purification par colonne chromatographique. Les conditions du couplage de Suzuki sont donc adaptées à ce pilier.

Ensuite les différentes fonctions esters du composé **32** doivent être hydrolysées pour obtenir le tecton Janus **DA1** présentant des fonctions acides sur sa base et au bout de la chaîne alkyle du ligand. Le composé **32** a donc été hydrolysé suivant un protocole développé par la Dr. Zaborova lors de son travail sur des molécules similaires mais ne comportant pas de ligand à l'étage (donc hydrolyse des fonctions esters aromatiques de la base uniquement).

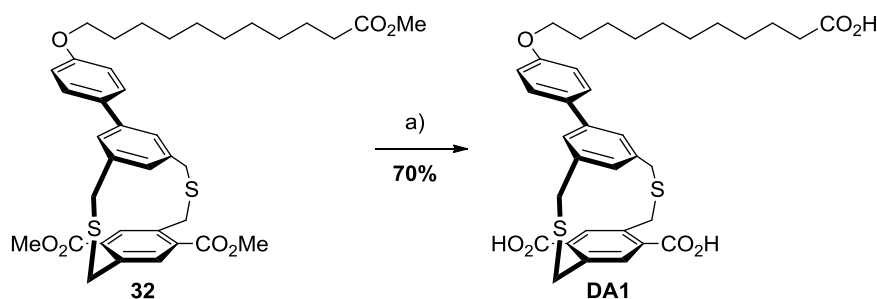


Figure 4. 15 – Hydrolyse du composé **32**. Conditions : a) KOH, THF/H₂O, t.a., 9j.

L'hydrolyse totale des différentes fonctions esters du composé **32** s'est révélée très lente. Après agitation à température ambiante pendant une nuit, l'analyse du brut a révélé que le produit de départ était toujours majoritaire, et que seule la fonction ester aliphatique avait été partiellement hydrolysée. Il a fallu 9 jours au total pour que toutes les fonctions esters soient hydrolysées. Ensuite les solvants ont été évaporés et le carboxylate intermédiaire a été acidifié avec de l'acide chlorhydrique (HCl 6M) et le tecton Janus **DA1** a été obtenu pur après filtration du milieu réactionnel, sans nécessiter d'autre méthode de purification.

2.3. Synthèse du tecton présentant une base diacide terphényle **DA2**

Contrairement à la synthèse du tecton Janus **DA1** qui passait par l'utilisation de composés déjà synthétisés précédemment, l'obtention du tecton Janus **DA2** nécessite la synthèse de nouveaux synthons, notamment afin de créer la base terphényle.

D'un point de vue synthétique, deux approches peuvent être envisagées pour obtenir ce tecton Janus **DA2** :

- la formation d'un précurseur de tecton Janus par cyclisation entre la base et le niveau supérieur, suivi de la fonctionnalisation de ce précurseur par le ligand (Voie 1, Figure 4. 16).
- la synthèse tout d'abord d'un pilier, puis sa fonctionnalisation par les groupements phényl-esters afin d'obtenir le précurseur de tecton Janus, et enfin la fonctionnalisation de ce précurseur par le ligand (Voie 2, Figure 4. 16).

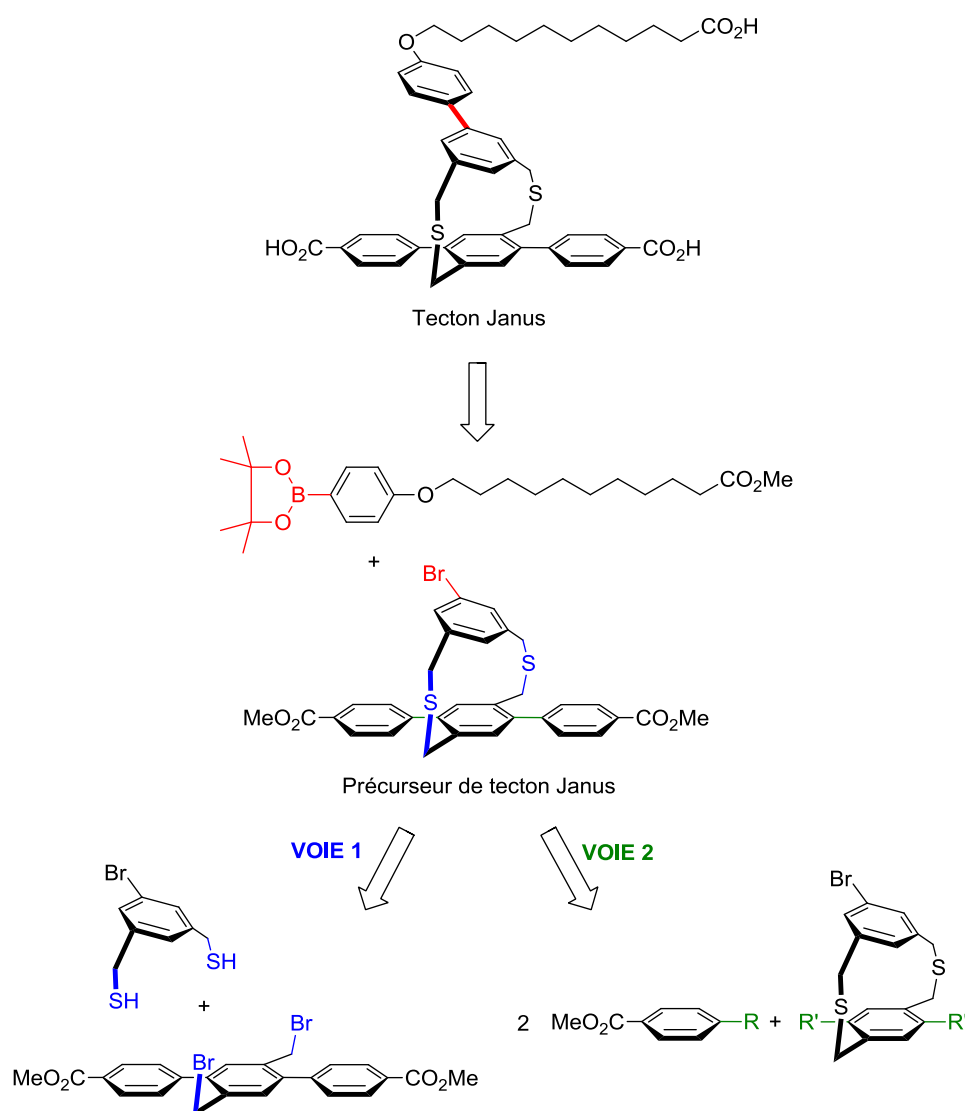


Figure 4. 16 – Rétrosynthèse du tecton Janus **DA2**.

La voie 1 est basée sur des travaux antérieurs effectués par la Dr. Elena Zaborova, au cours de son post-doctorat au sein du laboratoire. La voie 2 est basée sur un couplage permettant de former une liaison aryl-aryl (tel qu'un couplage de Suzuki, de Stille ou de Negishi, une réaction d'Ullmann...) afin de créer la base du tecton. Cependant ces couplages nécessitent d'utiliser des dérivés aryles halogénés (R ou $R' = Cl, Br$ ou I), il y a donc un grand risque d'observer une compétition entre le couplage des groupements aryles de la base du tecton, et le groupement aryle de l'étage, puisque celui-ci porte également un brome. La voie de synthèse 1 a donc été privilégiée.

La synthèse du synthon présentant les fonctions thiols a été décrite dans le chapitre 3 (Figure 3.34), quant à la synthèse du synthon terphényle, elle passe par un couplage de Suzuki.

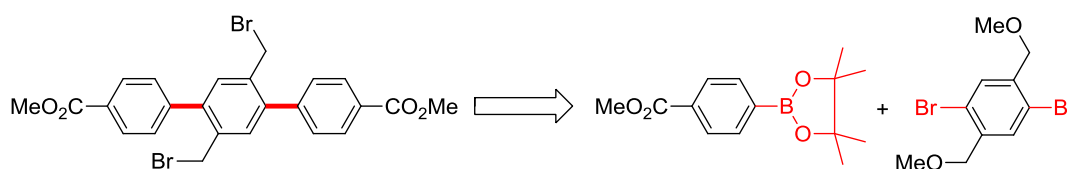


Figure 4. 17 – Rétrosynthèse du synthon terphényle par un couplage de Suzuki.

Le borolane employé est le pinacol ester de l'acide (4-(méthoxycarbonyl)phényl) boronique, c'est un composé commercial. Il faut noter que bien que le synthon terphényle désiré porte des bromes afin de permettre ensuite la réaction de cyclisation, la présence de ces bromes pourrait interférer lors du couplage de Suzuki, d'où leur substitution par des groupements méthoxys. Le dérivé bromé utilisé lors de la réaction de Suzuki est donc le 1,4-dibromo-2,5-bis(méthoxyméthyl)benzène (composé **34** sur la Figure 4. 18). La synthèse de ce composé est elle-même réalisée en deux étapes à partir du 1,4-dibromo-2,5-diméthylbenzène (Figure 4. 18).

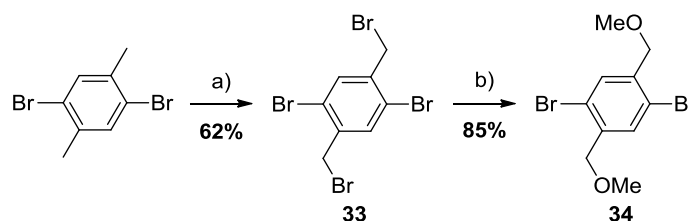


Figure 4. 18 – Synthèse du composé **34**. Conditions : a) NBS, AIBN, CH_3CN , reflux, 24h ; b) Na, MeOH, DCM, $0^\circ C$, 30mn puis reflux, 24h.

Plus précisément, le composé **34** a été obtenu par dibromation du 1,4-dibromo-2,5-diméthylbenzène, suivie d'une double substitution nucléophile pour remplacer les bromes par des groupements méthoxys. Le composé **33** a été obtenu pur après recristallisation dans l'éthanol et le composé **34** a été obtenu pur sans nécessiter de purification.

Ce composé a ensuite été engagé dans le couplage de Suzuki avec deux équivalents du borolane commercial, comme illustré sur la Figure 4. 19.

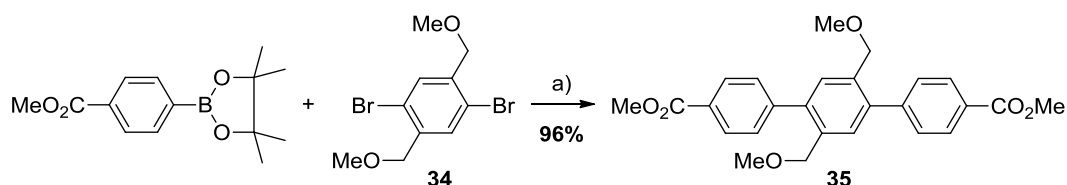


Figure 4. 19 – Couplage entre le borolane et le composé 34. Conditions : a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ + PPh_3 5%, K_2CO_3 , THF/ H_2O , reflux, 72h.

Cette réaction a mené à un très bon rendement (96%), le couplage de Suzuki étant favorisé par la présence du groupement ester carboxylique en para du borolane grâce à son effet mésomère accepteur.

Les groupements méthoxys ont ensuite été substitués par des bromes *via* l'utilisation de tribromure de bore (BBr_3) (Figure 4. 20).

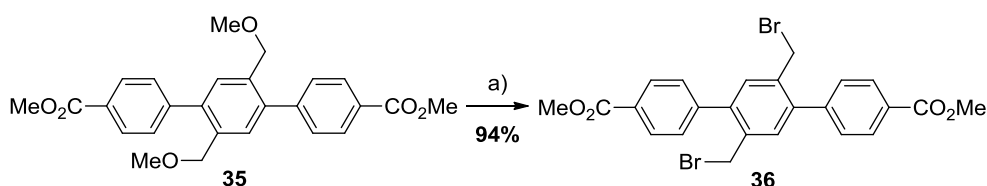


Figure 4. 20 – Synthèse du terphényle 36. Conditions : a) BBr_3 (1M), CH_2Cl_2 , t.a., 2h.

Le terphényle **36** a été obtenu pur après recristallisation dans le méthanol. Il peut donc être engagé dans la cyclisation avec le dithiol **27**.

La cyclisation entre ces deux composés mène au pilier **P5** (Figure 4. 21).

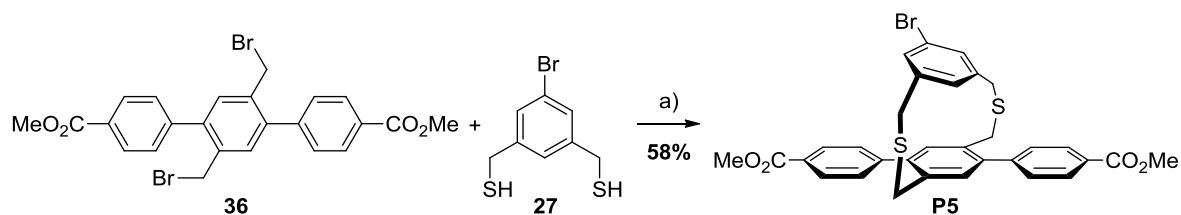


Figure 4. 21 – Synthèse du pilier **P5** par cyclisation. Conditions : a) KOH, MeOH, CH₂Cl₂, t.a., 24h.

Le pilier **P5** a été obtenu suivant la procédure habituelle de cyclisation, avec un rendement similaire (58%) à celui du pilier **P2** (59%), l'ajout de groupements aromatiques sur la base n'influençant donc pas la réaction.

Le ligand a ensuite été ajouté au pilier **P5** grâce au couplage de Suzuki, dans les mêmes conditions qui ont permis d'obtenir le tecton Janus **TJ2** et le composé **32** (Figure 4. 22).

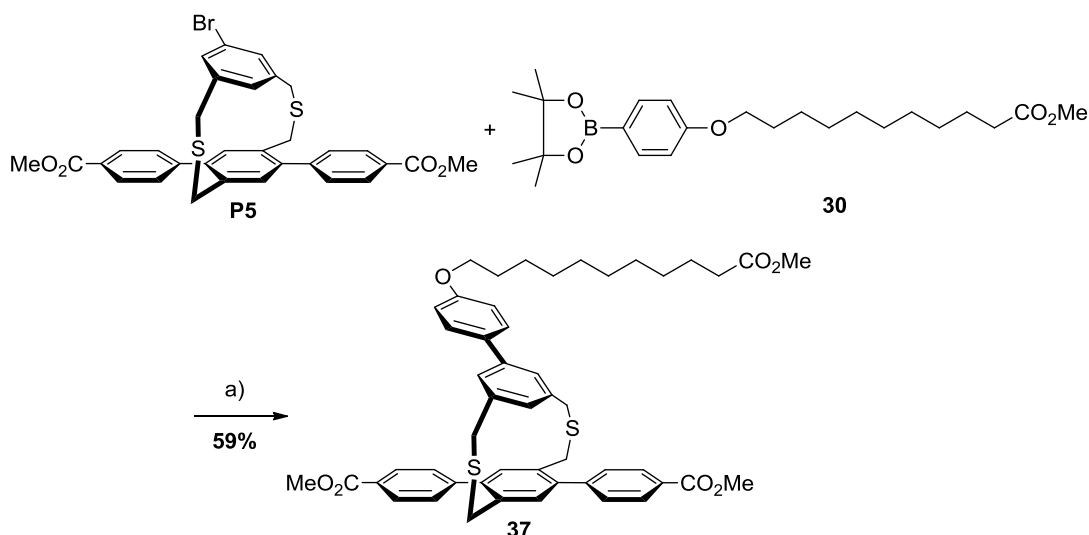


Figure 4. 22 – Couplage entre le pilier **P5** et le ligand **31**. Conditions : a) Pd(OAc)₂ + PPh₃ 5%, Na₂CO₃, Toluène/EtOH/H₂O, reflux, 24h.

A nouveau les conditions du couplage de Suzuki sont bien transposables à ce pilier puisque le composé **37** est obtenu avec 59% de rendement.

Enfin ce composé a été hydrolysé, dans des conditions similaires à l'hydrolyse menant au composé **DA1** (Figure 4. 23).

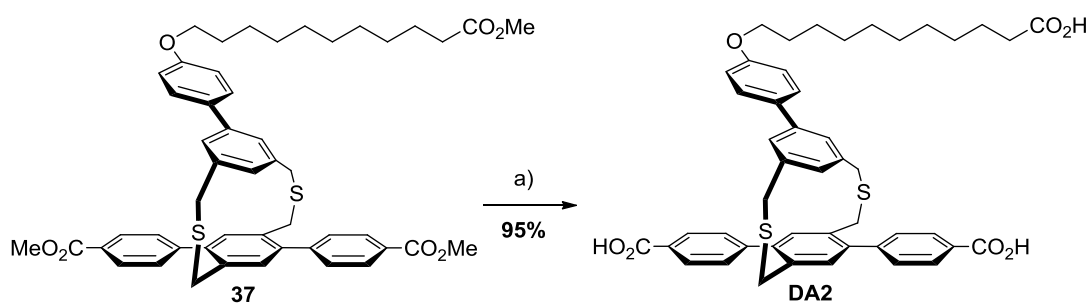


Figure 4. 23 – Hydrolyse du composé 37. Conditions : a) KOH, THF/ H_2O , t.a., 7j.

L'hydrolyse des trois fonctions esters s'est effectuée en sept jours. Le composé **DA2** a alors été traité suivant la même procédure que **DA1** et ainsi a été obtenu pur avec un rendement élevé (95%).

2.4. Caractérisations

Les molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN du proton et du carbone, analyses élémentaires, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible (absorption et fluorescence). Ces caractérisations sont présentées en annexe et certains résultats de RMN sont détaillés dans cette partie.

Afin de confirmer la structure du tecton **DA1**, celui-ci a été caractérisé par RMN du proton et du carbone. L'utilisation d'une séquence J-modulated spin-echo (JMOD) pour la RMN du carbone permet de distinguer les différents types de carbones. Dans notre cas, les carbones secondaires (CH_2) et quaternaires (C_q) apparaissent du côté positif du spectre et les carbones primaires (CH) et tertiaires (CH_3) apparaissent du côté négatif. Ceci apporte une information supplémentaire sur la nature des carbones observés par rapport à un spectre carbone classique.

Certains protons et carbones caractéristiques du tecton **DA1** (Figure 4. 24) sont indiqués sur les spectres RMN du proton (Figure 4. 25) et du carbone JMOD (Figure 4. 26).

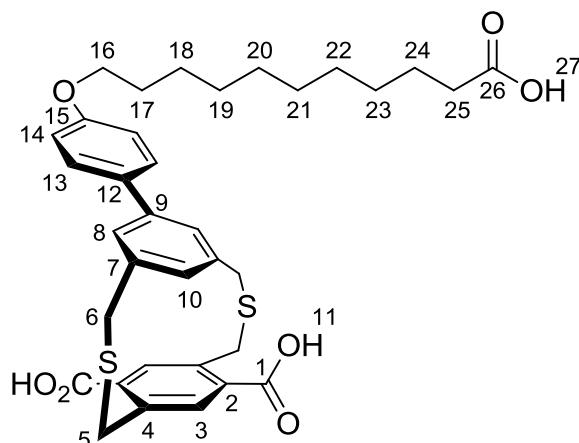


Figure 4. 24 – Structure chimique du tecton DA1.

En effet, sur le spectre RMN du proton illustré en Figure 4. 25, des signaux caractéristiques du pilier (proton H_{10}) et du ligand (protons H_{16} et H_{25}) sont présents, tandis que les signaux caractéristiques des fonctions esters (deux singulets très intenses à 3,66 et 3,69 ppm) n'apparaissent plus.

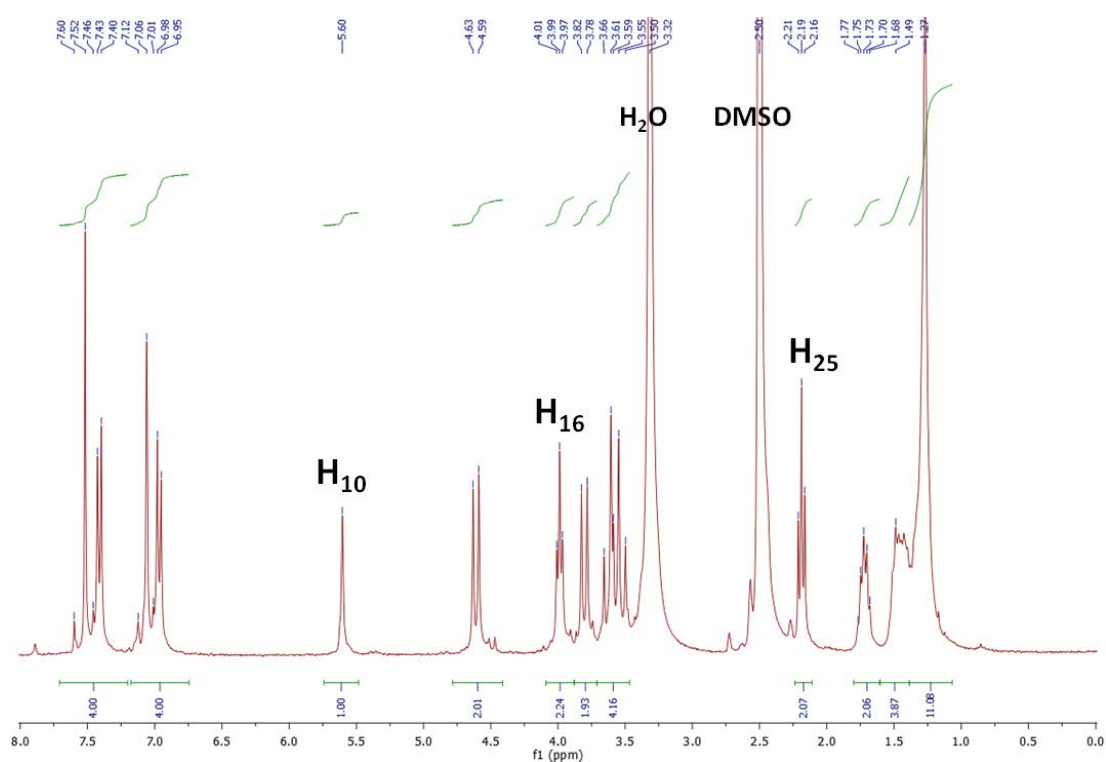


Figure 4. 25 – Spectre RMN 1H (200MHz) du composé DA1 pur dans le DMSO- d_6 à température ambiante.

Sur le spectre RMN du carbone JMOD illustré en Figure 4. 26, les deux signaux caractéristiques des fonctions acides carboxyliques sont présents (carbones C_1 et C_{26}).

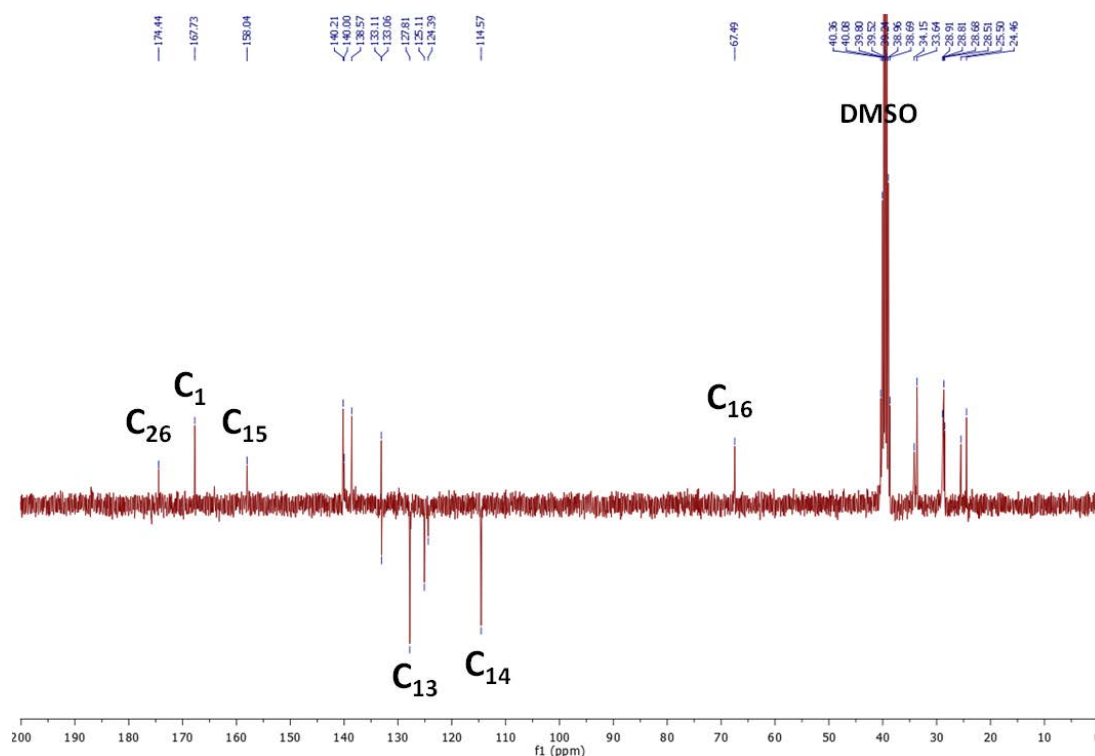


Figure 4. 26 – Spectre RMN ^{13}C JMOD (300MHz) du composé DA1 pur dans le DMSO-d_6 à température ambiante.

Ces spectres permettent de confirmer que le tecton **DA1** a bien la structure attendue, le couplage de Suzuki et l'hydrolyse des fonctions ester ont donc bien été réalisés avec succès.

3. Perspectives en cours

Afin de favoriser la formation de réseaux nanoporeux, une autre structure dérivée du terphényle a été étudiée dans la littérature, l'acide *p*-terphényl-3,5,3',5'-tétracarboxylique (TPTC) (Figure 4. 27 a)). Si son auto-assemblage sur HOPG a mené à un réseau nanoporeux en nid d'abeille⁴⁷ (Figure 4. 27 b)), seul un réseau compact a été obtenu lors de son auto-assemblage sur $\text{Au}(111)$ ¹⁸³ (Figure 4. 27 c)).

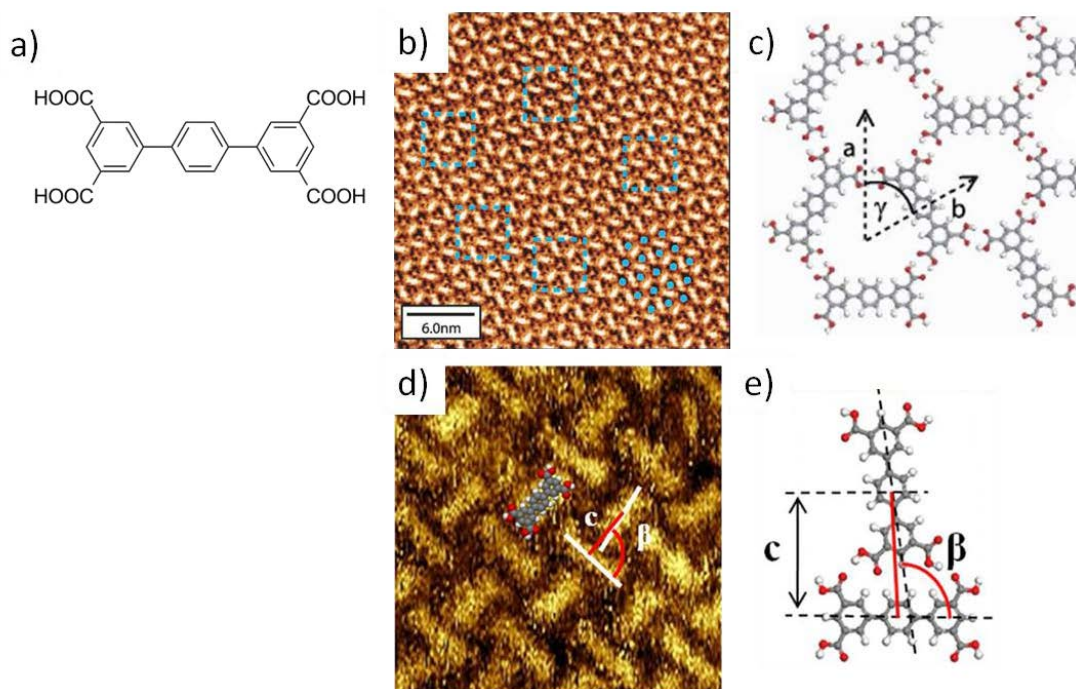


Figure 4. 27 - a) Structure chimique du TPTC ; b) Image STM du réseau obtenu à l'interface acide nonanoïque/HOPG ($V = 1200$ mV, $I = 15$ pA) ; c) Modèle associé ($a = b = 1,66$ nm, $\gamma = 60^\circ$) ; d) Image STM du réseau obtenu à l'interface air/Au(111) ($V = 500$ mV, $I = 50$ pA, 15×15 nm²) ; e) Modèle associé ($c = 1,2$ nm, $\beta = 96^\circ$). D'après^{47,183}.

Cependant cette dernière étude est la seule existante sur l'auto-assemblage de molécule de TPTC sur Au(111), il peut donc être envisageable d'obtenir un réseau nanoporeux sur Au(111), semblable à celui obtenu sur HOPG, en faisant varier les conditions expérimentales (méthode de dépôt, solvant, concentration, température...).

Basé sur ces études, une nouvelle structure a été envisagée au laboratoire, illustrée en Figure 4. 28, afin d'obtenir un réseau nanoporeux sur Au(111) tout en conservant la structure du pilier et du ligand.

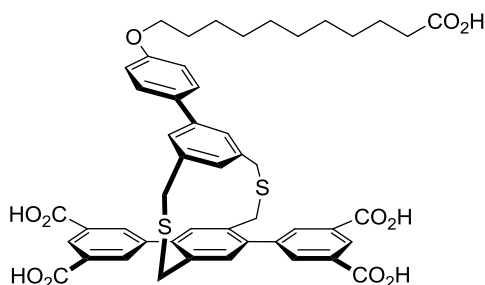


Figure 4. 28 - Nouveau tecton dérivé du TPTC (présentant quatre fonctions acides carboxyliques sur sa base terphényle).

La synthèse de cette molécule est actuellement en cours, la base terphényle bromée **36** ayant été obtenue selon la voie indiquée en Figure 4. 29.

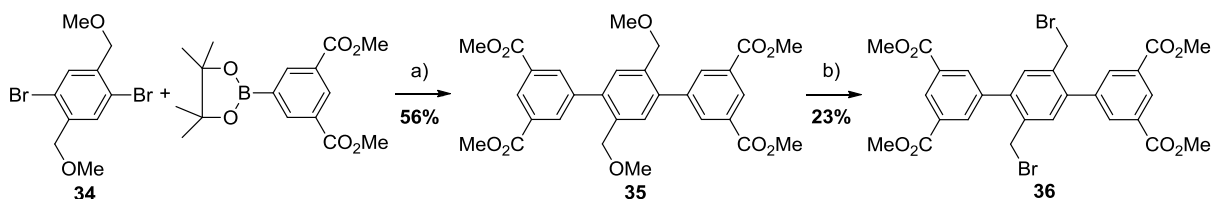


Figure 4. 29 – Synthèse de la base terphényle bromée 36. Conditions : a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{PPh}_3$ 5%, K_2CO_3 , Toluène/ $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, reflux, 72h ; b) BBr_3 (1M), CH_2Cl_2 , t.a., 2h.

Les étapes suivantes devraient être similaires à celles qui ont permis d'obtenir le tecton **DA2** : La base terphényle bromée **36** devrait réagir avec le dithiol **27** afin d'obtenir le pilier (Figure 4. 30).

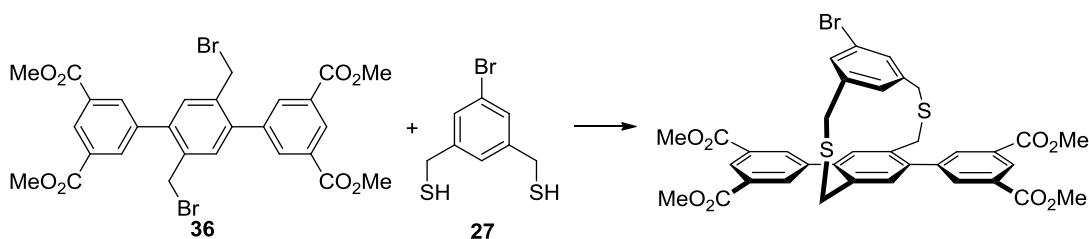


Figure 4. 30 – Synthèse du nouveau pilier.

Puis ce pilier devrait réagir avec le ligand **30** par couplage de Suzuki et enfin le produit obtenu sera hydrolysé afin de mener au tecton souhaité (Figure 4. 31).

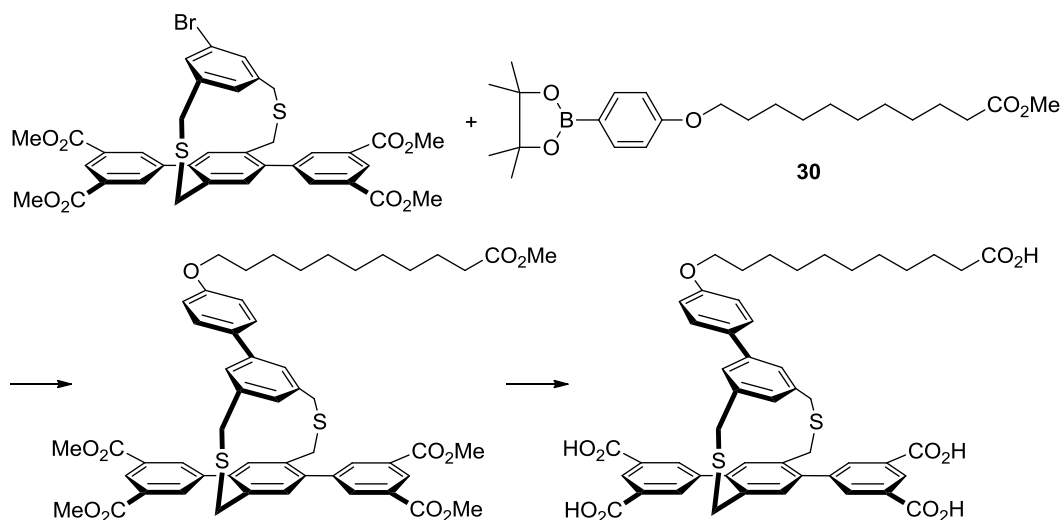


Figure 4. 31 – Synthèse du nouveau tecton dérivé du TPTC.

4. Conclusion

De nouveaux tectons Janus présentant une base totalement différente ont été synthétisés avec succès. Bien que leur auto-assemblage sur substrat d'or n'ait pas encore été confirmé (études en cours), des observations préliminaires avec des composés similaires ont prouvé que ces structures pourraient former des réseaux stables et réguliers sur Au(111), ces tectons s'auto-assemblant grâce à des liaisons hydrogène entre leurs groupements acides carboxyliques. La stratégie des tectons Janus semble donc bien transposable à un substrat d'or Au(111).

Sur la base d'études reportées dans la littérature et de modèles, l'auto-assemblage de ces tectons mènerait à plusieurs réseaux possibles, linéaires ou nanoporeux selon que les liaisons hydrogène soient formées entre deux ou trois fonctions acides, mais aussi dans le cas de la formation d'un réseau par interactions métal-ligand. L'obtention de ces réseaux nanoporeux pourrait alors permettre de stabiliser des nanoparticules dans les cavités pour ainsi obtenir une organisation régulière des nanoparticules sur la surface.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif essentiel de ce travail de thèse consistait à concevoir, développer et caractériser des briques moléculaires aptes à s'auto-assembler en des réseaux nanoporeux sur surface de graphite HOPG. Ces réseaux auto-assemblés ont été réalisés dans le but ultime de diriger l'organisation sur surface de nanoparticules inorganiques modèles (platine) et à propriétés magnétiques (cobalt-platine et palladium-platine).

Afin de diriger l'organisation des nanoparticules sur surface, l'approche développée est basée sur les systèmes « hôtes-invités ». Il s'agit de piéger des composés invités dans les cavités d'un réseau organique auto-assemblé nanoporeux. Afin d'étudier l'influence du réseau nanoporeux sur l'auto-assemblage des nanoparticules, différentes stratégies ont été développées : moduler les paramètres de maille du réseau nanoporeux, fonctionnaliser le réseau par des ligands aptes à interagir avec les nanoparticules, adapter la forme des cavités à la morphologie des nanoparticules *via* un réseau pseudo-3D et enfin transposer la stratégie du réseau pseudo-3D à un substrat d'or.

Cette étude s'est donc tout d'abord portée sur la conception de briques moléculaires constituées de deux fonctions « clip moléculaire », qui s'auto-assemblent sur surface de graphite HOPG en chaînes de polymères supramoléculaires linéaires organisées en un réseau nanoporeux anisotrope. En faisant varier la longueur des chaînes des clips il a été possible de moduler les paramètres de mailles des réseaux auto-assemblés et ainsi la distance entre les cavités de ce réseau.

L'ajout de nanoparticules de platine dans un de ces réseaux a ensuite été étudié et une organisation régulière a été observée à courte distance par MEB-HR, organisation qui n'avait pas été observée lors du dépôt des mêmes nanoparticules directement sur HOPG. De plus, les distances entre les nanoparticules se sont révélées en accord avec les paramètres de maille du réseau nanoporeux, il semble donc bien y avoir une influence du réseau auto-assemblé nanoporeux sur l'organisation des nanoparticules.

Cependant cette organisation n'étant observée que sur courte distance, une nouvelle stratégie a été développée pour piéger et stabiliser les nanoparticules dans le

réseau, consistant à fonctionnaliser latéralement les briques moléculaires par des ligands alkylacides, afin de réaliser la capture des nanoparticules par échange de ligands.

L'auto-assemblage sur surface d'HOPG de ces briques moléculaires fonctionnalisées par des ligands a mené à un réseau nanoporeux dont les ligands s'étendent hors du plan. Des études préliminaires permettant de déterminer les interactions entre le réseau nanoporeux et les nanoparticules ont été effectuées. Tout d'abord celles-ci ont été déposées sur une SAMs présentant des fonctions acides carboxyliques sur la surface afin de mimer le réseau auto-assemblé obtenu précédemment. Si les nanoparticules ont bien été stabilisées sur la surface, aucune organisation régulière n'a été observée. L'échange de ligands a donc ensuite été effectué en solution entre les nanoparticules de platine et les briques moléculaires fonctionnalisées et l'analyse infrarouge du composé obtenu a montré que les briques moléculaires étaient bien chimisorbées sur le cœur métallique des nanoparticules *via* leurs fonctions acides carboxyliques. Cependant, à l'heure actuelle, il n'a pas encore été possible d'imager l'auto-assemblage sur surface de ce composé.

Afin de favoriser le positionnement hors du plan des ligands du réseau auto-assemblé, une nouvelle brique moléculaire a été conçue, basée sur la stratégie du tecton Janus développée au laboratoire. Les tectons Janus sont des molécules 3D présentant deux niveaux reliés par un pilier de type dithia-[3.3]cyclophane : le niveau inférieur est conçu pour guider l'auto-assemblage 2D sur un substrat de graphite HOPG et le niveau supérieur est conçu pour porter une entité fonctionnelle et permettre ainsi son découplage de la surface. Il s'agissait alors d'incorporer au niveau supérieur d'un tecton Janus un ligand alkylacide pouvant interagir avec les nanoparticules lors de leur ajout ultérieur au réseau.

Deux voies de synthèse ont alors été tentées afin d'obtenir un tecton Janus portant un ligand alkylacide, l'ajout du ligand *via* une estérification et *via* un couplage de Suzuki. Cependant, seul le couplage de Suzuki a permis d'obtenir le tecton Janus souhaité. Ensuite, l'étude STM de ce composé a permis de prouver que son auto-assemblage sur surface d'HOPG se faisait exclusivement *via* le niveau inférieur. L'ajout du ligand alkylacide au niveau supérieur ne perturbe donc en rien l'auto-assemblage sur

surface de ce composé et reste donc disponible pour interagir avec les nanoparticules. De plus, l'auto-assemblage de ce tecton Janus mène bien à un réseau nanoporeux qui devrait permettre de guider l'organisation des nanoparticules lors de leur ajout au réseau.

Enfin, dans le but de généraliser la stratégie du tecton Janus à d'autres substrats, de nouvelles briques moléculaires ont été conçues. Celles-ci s'auto-assemblent sur substrat d'or Au(111) grâce à des liaisons hydrogène entre leur niveau inférieur fonctionnalisé par des fonctions acides carboxyliques. Le niveau supérieur quant à lui présente toujours le ligand alkylacide. Deux nouvelles briques moléculaires ont ainsi été synthétisées. Des tests préliminaires d'auto-assemblage ont été réalisés avec deux composés modèles, l'un étant un modèle du niveau inférieur de ces briques moléculaires et l'autre présentant le niveau inférieur et le pilier mais sans le ligand. Ces deux composés ont démontré leur capacité à s'auto-assembler sur Au(111), mais leurs motifs d'auto-assemblage restent à déterminer.

Plusieurs objectifs restent donc à réaliser à court terme. Tout d'abord l'obtention et la caractérisation de l'auto-assemblage sur surface d'HOPG du composé obtenu après échange de ligands entre les nanoparticules de platine et les briques moléculaires fonctionnalisées. Ensuite, afin de déterminer l'influence de la morphologie du réseau nanoporeux sur l'organisation des nanoparticules sur la surface, l'ajout de nanoparticules au réseau pseudo-3D formé par l'auto-assemblage sur HOPG des tectons Janus devra être étudié. Enfin, les études sur les briques moléculaires s'auto-assemblant sur Au(111) devront être poursuivies pour déterminer le motif d'auto-assemblage des composés modèles et la capacité des briques moléculaires synthétisées précédemment à s'auto-assembler sur Au(111). Enfin, l'ajout de nanoparticules à ces réseaux auto-assemblés pourra être étudié afin de déterminer si la stratégie développée jusque là est transposable à un substrat d'or Au(111). Pour finir, les études réalisées jusqu'à présent ont été effectuées avec des nanoparticules de platine, il serait donc très intéressant d'étudier le comportement des nanoparticules de cobalt-platine et de palladium-platine dans ces réseaux auto-assemblés sur surface. Cela pourrait permettre d'obtenir des réseaux présentant de nouvelles propriétés électromagnétiques.

D'autres perspectives sont envisageables, telles que la fonctionnalisation du réseau auto-assemblé par des groupements chimiques différents, permettant ainsi des interactions avec d'autres nanoparticules, comme par exemple des interactions entre des ligands alkylthiols et des nanoparticules d'or.

Enfin, dans le cadre de l'étude sur les auto-assemblages pseudo-3D sur Au(111), il pourrait également être intéressant d'ajouter à ces réseaux auto-assemblés des nanoparticules stabilisées par des ligands porteur de fonctions thiols à leur périphérie. Ainsi les nanoparticules piégées dans les cavités d'un réseau auto-assemblé pourraient s'adsorber par chimisorption au substrat, ce qui conférerait une grande stabilité à leur organisation sur la surface. De plus, il pourrait être envisagé d'éliminer ensuite le réseau nanoporeux tout en conservant les nanoparticules et leur organisation, du fait de leur forte interaction avec le substrat.

Annexes

1. STM

1.1. Principe de l'effet tunnel

L'effet tunnel est interprété grâce à la mécanique quantique. Cette théorie indique qu'une particule, comme un électron, peut être décrite par une fonction d'onde. Un modèle simple de l'effet tunnel à une dimension considère deux zones 1 et 2 (Figure 5. 1) séparées par une barrière de potentiel carrée $U(z)$ de largeur spatiale d et de hauteur énergétique U ($0 < z < d$). Soit un électron se déplaçant entre les deux zones avec une énergie $E < U$. En mécanique classique, la loi de conservation de l'énergie n'autorise pas l'électron à franchir la barrière de potentiel : l'électron est donc rétrodiffusé ou adsorbé. En mécanique quantique, l'électron est considéré comme une onde. Sa fonction d'onde décroît exponentiellement dans la zone de barrière. Si d est suffisamment petit (inférieure au nanomètre), l'électron aura une probabilité non nulle de traverser la barrière. La Figure 1. 46 schématise l'électron qui traverse par effet tunnel une barrière de potentiel.

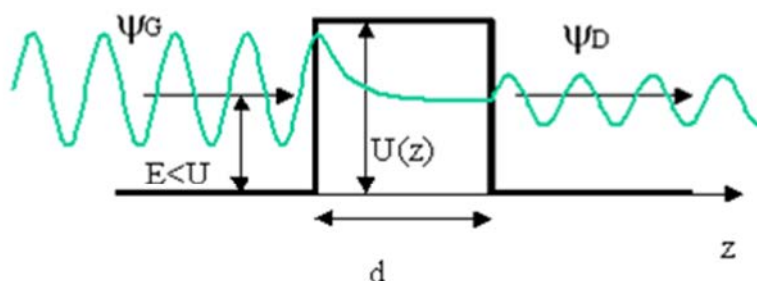


Figure 5. 1 – Barrière de potentiel dans un modèle unidimensionnel.

La probabilité de passage de l'électron à travers la barrière est alors exprimée selon l'équation (2) avec m la masse de l'électron, E son énergie, d la distance parcourue et U le potentiel de la barrière. Cette expression reflète la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la largeur d de la barrière de potentiel. C'est cette caractéristique essentielle qui permet le développement d'une microscopie à sonde locale basée sur l'effet tunnel.

$$I_t \propto \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m(U-E)}{\hbar^2}}d\right) \quad \text{Equation (2)}$$

En pratique, une pointe métallique est approchée au voisinage d'une surface métallique ou semi-conductrice. A une distance très faible (<1 nm), un courant tunnel s'établit entre l'échantillon et la pointe.

1.2. Interprétation du courant tunnel

Le modèle précédent permet de comprendre la dépendance du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon ainsi que l'influence de la barrière de potentiel, mais ne rend pas compte des propriétés électroniques des électrodes. Les travaux théoriques de Tersoff et Hamman ont décrit plus finement le courant tunnel en faisant intervenir les densités électroniques de la pointe et l'échantillon^{184,185}.

Suivant leur approche, la pointe est modélisée par un puits de potentiel sphérique de rayon de courbure R centrée en r_0 et située à une distance d d'une surface plane, comme montré sur la Figure 5. 2. A noter que la contribution la plus significative du courant correspond au chemin le plus court entre la pointe et l'échantillon (I_t sur la Figure 5. 2). Si la pointe est très fine, elle agit comme une sonde locale de la surface et la zone imagée est de l'ordre de 1 \AA^2 . Une pointe émoussée peut également fournir la résolution atomique sur une surface plane, mais sera plus sujette aux effets de pointes multiples.

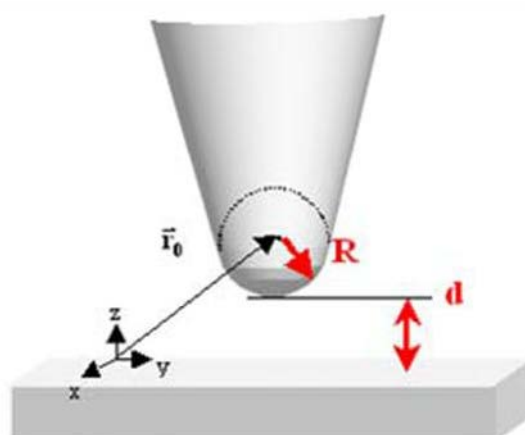


Figure 5. 2 – Modèle de la pointe selon Tersoff et Hamann. La pointe est modélisée par une sphère de rayon R située à une distance d de la surface.

Le travail de sortie de la surface Φ est pris égal à celui de la pointe. En se plaçant dans des conditions limites telles que de faibles tensions sont appliquées ($< 1V$) et $-k_T \ll U_t \ll \Phi$ (soit pour des températures basses et tensions tunnel faibles devant la hauteur de la barrière tunnel), les auteurs ont montré que le courant tunnel vérifiait l'expression :

$$I_t = \frac{32\pi^3 \hbar^3 e^2}{(2m)^2} R^2 U_t \exp(-2\kappa R) D_t(E_F) \rho(r_0, E_F) \quad \text{Equation (3)}$$

Où

- D_t est la densité locale d'états électroniques de la pointe à l'énergie de Fermi.
- $\rho(r_0, E_F)$ est la densité locale (au niveau de la pointe) d'états électroniques de la surface à l'énergie de Fermi.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}$$

- V_t la tension appliquée à la pointe du STM.
- \hbar , m et e respectivement la constante réduite de Planck, la masse et la charge de l'électron.

De manière plus intéressante, cette expression rend compte de la dépendance du courant tunnel avec les densités locales d'états électroniques de la pointe et de la surface. Ainsi, les images STM ne doivent pas être interprétées comme des représentations directes de la topographie de l'échantillon mais comme des images de la répartition spatiale des densités locales électroniques de la surface couplées à celles de la pointe.

En fonction de la différence de potentiel U_t entre l'échantillon et la pointe (le potentiel de la pointe est pris comme référence), on ne sondera donc pas les mêmes états électroniques et les images STM peuvent être modifiées. La Figure 5. 3 illustre le fait qu'en polarité négative, les électrons tunnel traversent la barrière de potentiel de la pointe vers les états vides de la densité d'états de l'échantillon. Ainsi, une variation de tension permet en théorie de sonder les états vides de la surface. En polarité positive, les électrons contribuant au courant tunnel proviennent par contre du niveau de fermi de l'échantillon, l'image devenant alors moins sensible à la densité d'états pleins de la surface.

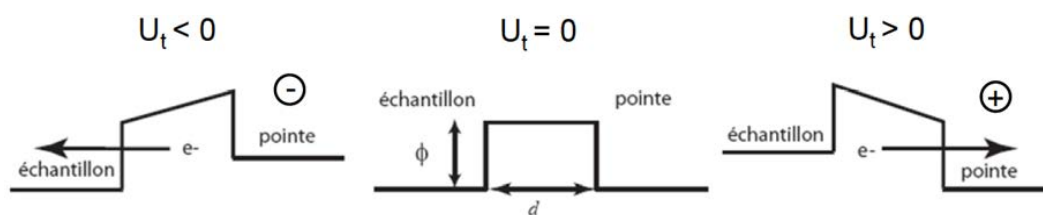


Figure 5.3 – Schéma simplifié de la contribution au courant tunnel en fonction de la polarité et de la tension.

Pour résumer, le courant tunnel varie linéairement avec la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon. Enfin, la résolution latérale des images est liée à la forme de la pointe utilisée : l'obtention d'une résolution intramoléculaire nécessite donc l'utilisation de pointes aussi fines que possible.

1.3. Principe de fonctionnement d'un appareil STM

Comme expliqué précédemment, la microscopie à effet tunnel consiste à sonder une surface grâce à un courant tunnel appliqué entre cette surface et le bout d'une pointe effilée. Seules les surfaces conductrices ou semi-conductrices peuvent alors être imagées.

Dans une première approche du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel, deux électrodes polarisées séparées par un isolant (vide, air, solvant apolaire) sont considérées (Figure 5.4).

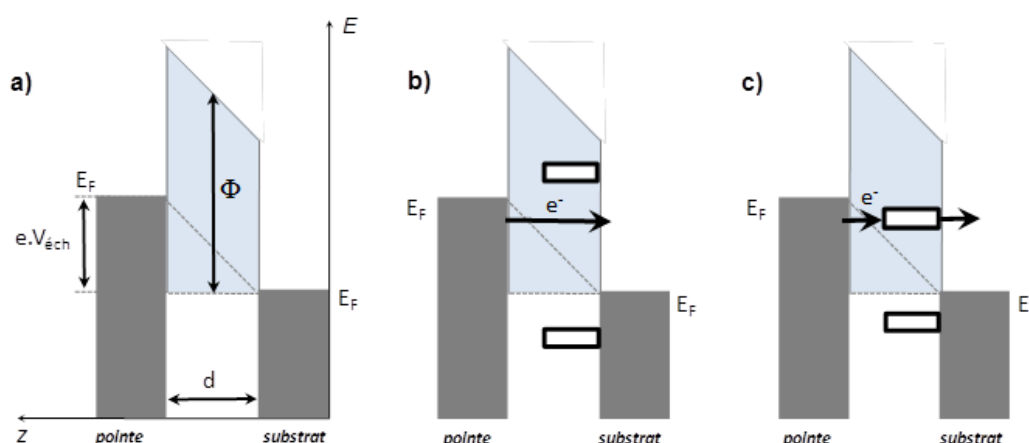


Figure 5.4 – Modèles simples d'une jonction tunnel : a) métal-métal ; b) métal-molécule-métal pour des conditions non-résonantes ; c) métal-molécule-métal pour des conditions résonantes. Les électrodes sont représentées par les bandes de valence délimitées par le niveau de Fermi E_F et la molécule est représentée par ses orbitales frontières HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

Lorsqu'une tension $V_{\text{éch}}$ est appliquée entre la pointe et le substrat, des électrons peuvent alors transiter de la pointe vers le substrat par effet tunnel ou du substrat vers la pointe pour une tension de signe opposé. Lorsqu'une molécule est adsorbée sur le substrat, ses niveaux énergétiques vides diminuent l'aire de la barrière tunnel et l'intensité du courant tunnel est modifiée. Ainsi, la pointe balayant la surface donnera une image différente selon qu'elle se trouve au-dessus du substrat ou au dessus d'une molécule adsorbée. A plus forte tension, apparaît la situation des conditions tunnel résonantes avec l'état LUMO de la molécule. Ces conditions sont atteintes d'autant plus facilement que la position de la LUMO est proche du niveau de Fermi de la pointe, ce qui est courant lorsque des molécules à faible gap énergétique, comme les molécules π -conjuguées, sont adsorbées sur le substrat.

Ainsi, pour observer des réseaux organiques auto-assemblés sur surface, très peu conducteurs, ceux-ci sont déposés sur un substrat conducteur. Si une tension de polarisation est appliquée entre la pointe et la surface, pour une distance pointe-échantillon de l'ordre de quelques Angströms, les électrons ont alors une probabilité non nulle de passer d'une électrode à l'autre et un courant tunnel (I_T) va être généré (Figure 5. 5). On image alors les densités électroniques du substrat modulées par celles des molécules adsorbées.

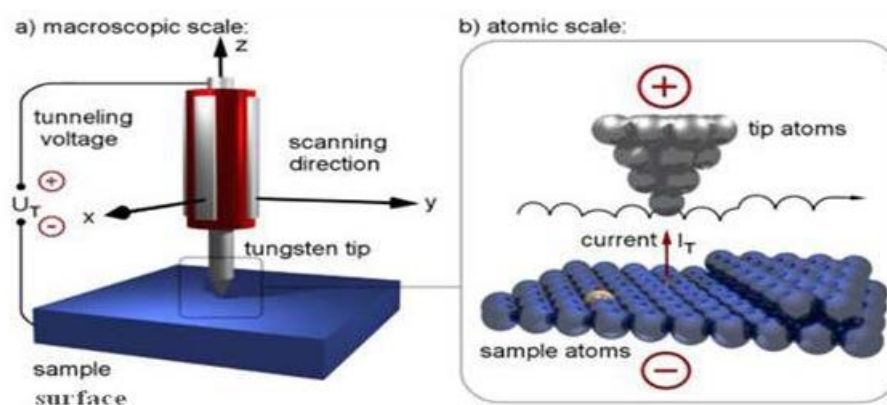


Figure 5. 5 – Schématisation d'un appareil de STM.

Le balayage de la surface conduit à enregistrer des variations de l'intensité de ce courant tunnel, liées à la distribution spatiale et énergétique des atomes. Toute la difficulté de mise en œuvre de cette technique réside alors dans la mesure des faibles

intensités de courant (jusqu'à 1 pA dans notre système) et dans la précision de déplacement de la pointe (typiquement de l'ordre de 0,05 Å). Ce dernier est assuré par des céramiques piézoélectriques.

Le microscope à effet tunnel peut fonctionner selon les deux modes de balayage : hauteur constante ou courant constant (Figure 5. 6).

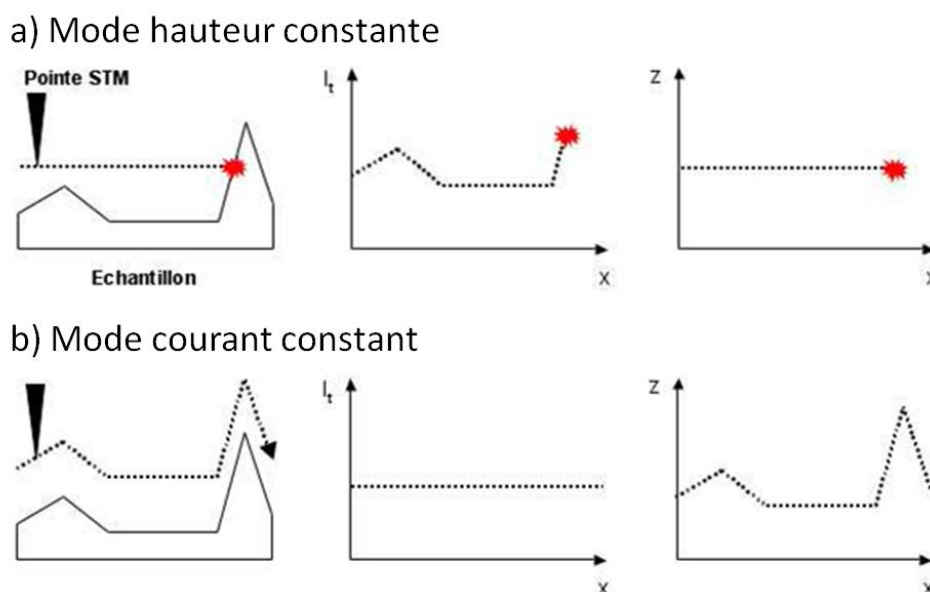


Figure 5. 6 – a) Mode hauteur constante : Le signal $I_t(x, y)$ donne l'image de la surface. b) Mode courant constant : Le déplacement vertical de la pointe donne l'image de la surface.

Le mode hauteur constante

Selon ce mode, la pointe du STM est maintenue à une hauteur constante au dessus de la surface. Le déplacement en X-Y de la pointe permet d'enregistrer les variations du courant tunnel. Ce mode est particulièrement utile pour balayer très vite une surface car il n'y a plus de dépendance avec la constante de temps de la boucle d'asservissement. Néanmoins, il requiert l'utilisation de surfaces très planes sur des petites aires de balayage X-Y car dans le cas contraire, la pointe entre en collision avec des reliefs de hauteurs trop importantes. Cela entraîne généralement une dégradation de la pointe. C'est pourquoi le mode courant constant est généralement préféré.

Le mode courant constant

Dans ce mode de fonctionnement, la distance pointe-substrat (hauteur) varie de manière à maintenir le courant constant, et la hauteur est tracée comme une fonction de la position latérale. La boucle de régulation impose une valeur de consigne, asservissant ainsi la pointe en hauteur. Celle-ci est réajustée en chaque point de mesure grâce à la boucle de rétroaction (Figure 5. 7). Le déplacement vertical de la pointe est assuré par l'action de la boucle sur la tension appliquée aux piézoélectriques. C'est donc la tension, reliée à la hauteur, qui fournit les informations sur la structure de la surface. Il est important de bien ajuster les paramètres de la boucle de régulation (commandes intégrale et proportionnelle) afin d'éviter des régimes transitoires oscillants pouvant entraîner des dégradations des images.

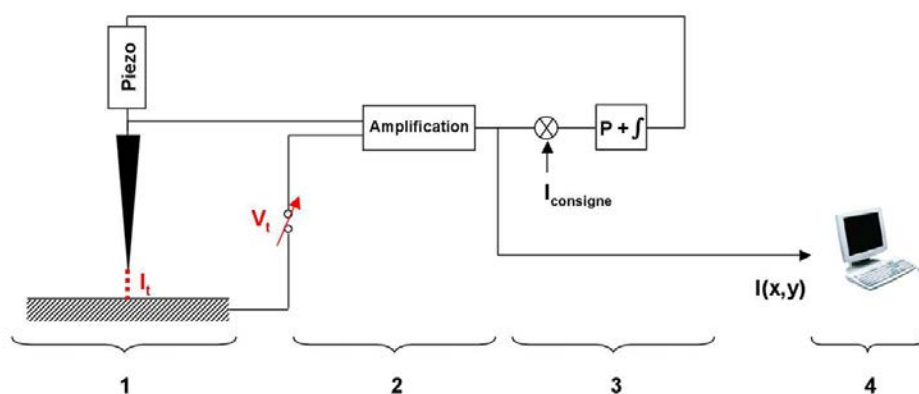


Figure 5. 7 – Le STM se divise en : 1) Système pointe-échantillon : établissement du courant tunnel ; 2) Amplificateur ; 3) Boucle de régulation ; 4) Acquisition et traitement des données.

Ce mode est utilisé pour étudier les surfaces plus accidentées, car la pointe se rétracte lorsqu'elle rencontre un obstacle, réduisant ainsi les risques de heurt et d'endommagement de la pointe.

2. Experimental part

2.1. Solvents

Tetrahydrofuran (THF), Toluene and Dichloromethane (CH_2Cl_2) used in synthesis come from a fountain. All other solvents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

2.2. Silica gel column chromatography

Chromatographic separations were carried out with a flash chromatographic instrument (Grace, Reveleris) and with silica gel (40 μm , Grace).

2.3. Nuclear magnetic resonance

^1H NMR spectra were recorded at 200 MHz, proton chemical shifts (δ) are reported in ppm and referenced to the residual solvent signal: CDCl_3 (7.26), MeOD (3.31) and DMSO- d_6 (2.50). ^{13}C NMR spectra were recorded at 200 MHz and δ referenced to the residual solvent signal: CDCl_3 (77.16), MeOD (49.0) and DMSO- d_6 (39.52).

2.4. Photophysics

UV/Vis spectra were recorded with a ThermoFisher evolution UV/Vis spectrophotometer coupled with a thermal controller. Cells were in quartz with two faces (thickness = 1cm).

2.5. STM

STM images were acquired at room temperature with a homemade digital system. The fast-scan axis was kept perpendicular to the sample slope. All images were

obtained in the height mode, i.e. with real-time current regulation. The fast scan axis was kept perpendicular to the sample slope. Images acquired simultaneously in both fast scan directions were systematically recorded and compared. All images were corrected for the drift of the instrument, by combining two successive images with downward and upward slow-scan directions, using specially developed image cross-correlation software called Imago. The solvent was 1-phenyloctane (98%, Aldrich), which avoids the coadsorption often observed with linear alkanes. The substrate was HOPG (SPI, grade 2) and the tips were mechanically formed from a 250mm Pt/Ir wire (Pt80Ir20, Goodfellow). The freshly-cleaved sample and tip quality was systematically checked by STM observation of HOPG atomic network prior to molecular deposition. The monolayers were formed by immersing the STM junction in a droplet (ca. 5 μL) of a solution immediately after observation of HOPG atomic network. Imaging was then carried out *in situ* at the liquid/solid interface.

3. Synthesis

3.1. General Procedures

3.1.1. Williamson etherification

A mixture of phenol derivative, 1-bromoalkane (1eq per phenol function) and K_2CO_3 (1.5eq per phenol function) in dry DMF (1mL per mmol of K_2CO_3) was refluxed overnight. The resulting mixture was cooled down to room temperature and filtered through Celite. The filtrate was extracted with CH_2Cl_2 and washed with brine. The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography to give the corresponding alkoxybenzene.

3.1.2. Wittig-Horner reaction

To a solution of phosphonate (1,1eq per aldehyde function) in dry THF (100mL per mmol of aldehyde) under argon atmosphere was added tBuOK (1,5eq per aldehyde function). The mixture was stirred for 15mn at 0°C then the aldehyde was added. The reaction was stirred for 1h at 0°C. The resulting mixture was quenched with water and concentrated to remove the THF, then extracted with CH_2Cl_2 and washed with brine. The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography to yield the pure target material.

3.1.3. Cyclization reaction

A solution of bromide compound (1eq) and thiol compound (1eq) in dry CH_2Cl_2 (50mL) and a solution of KOH (2.5eq) in dry MeOH (50mL) were added dropwise into dry MeOH (60mL per mmol of starting materials) under argon at room temperature. The addition was finished in 24h. The resulting mixture was neutralized with 50% sulfuric acid until pH = 2 and all the solvents were evaporated under reduced pressure. The

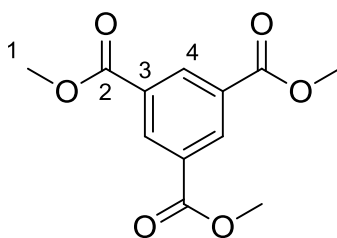
remaining solid was extracted by CH_2Cl_2 , washed with water, brine, dried over MgSO_4 , filtered and concentrated. The crude was purified by flash chromatography to yield the pure target material.

3.1.4. Suzuki-Miyaura coupling

The solvents were degassed for 1h and then added to a stirred, degassed mixture of Palladium Acetate (0.05eq per bromide function) and Triphenylphosphine (0.2eq per bromide function). The catalytic solution was added to a stirred, degassed mixture of bromide compound, boronic compound (1.5eq per bromide function) and sodium carbonate (20eq). The resulting mixture was refluxed for 24h and cooled down to room temperature. Water was added, and the crude product was extracted with CH_2Cl_2 and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography to yield the pure target material.

3.2. Clip molecule synthesis

1 / 252.06 g.mol⁻¹



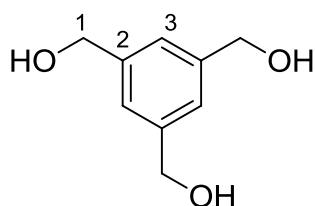
To a solution of trimesic acid (105.7g, 525.5mmol) in MeOH (1L) was added sulfuric acid 95% (10mL). The mixture was stirred at reflux for 3 days then was cooled to -18°C for 2h and then filtered. The resulting precipitate was dried under high vacuum to yield the pure triester **1** as a white solid (117.610g, 89%).

$R_f = 0.85$ (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 3.94 (s, 9H, H₁), 8.80 (s, 3H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 52.6 (C₁), 131.1 (C₃), 134.5 (C₄), 165.3 (C₂)

2 / 168.19 g.mol⁻¹

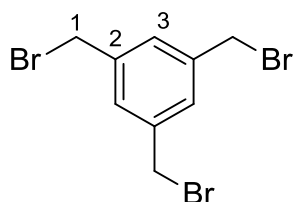


To a solution of triester **1** (18.1g, 72mmol, 1eq) in dry THF (100mL) was added a solution of LiAlH₄ in dry THF (2.4M, 100mL, 240mmol, 3.3eq) at 0°C under argon atmosphere. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The reaction was quenched by the slow addition of water (40mL) and then concentrated HCl (15mL). The suspension was heated, filtered and washed with hot THF (2*100mL). The filtrate was concentrated under reduced pressure and triol **2** was obtained as a colorless oil (12.096g, 77%) and use without further purification.

$R_f = 0.45$ (8:2 CH₂Cl₂:MeOH)

¹H NMR (200MHz, MeOD) δ : 4.61 (s, 6H, H₁), 7.26 (s, 3H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, MeOD) δ : 69.1 (C₁), 125.0 (C₃), 141.3 (C₂)

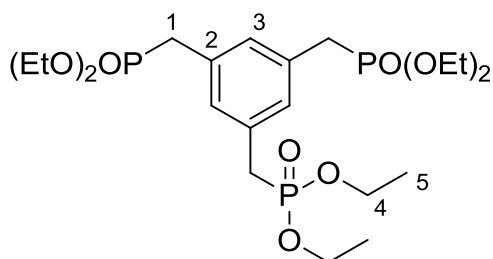
3 / 353.83 g.mol⁻¹

To a solution of triol **2** (12.096g, 72mmol, 1eq) in dry THF (300mL) at 0°C under argon atmosphere was added dropwise phosphorus tribromide PBr₃ (30mL, 317mmol, 4.4eq). The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The reaction was quenched by the slow addition of water (100mL) until disappearance of HBr gas. The resulting mixture was concentrated to remove the THF then extracted with CH₂Cl₂ and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography (1:4 CH₂Cl₂:PE) and EtOH recrystallization to give **3** as a white solid (12.028g, 47%).

R_f = 0.31 (1:5 CH₂Cl₂:PE)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 4.46 (s, 6H, H₁), 7.36 (s, 3H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 39.0 (C₁), 130.1 (C₃), 138.6 (C₂)

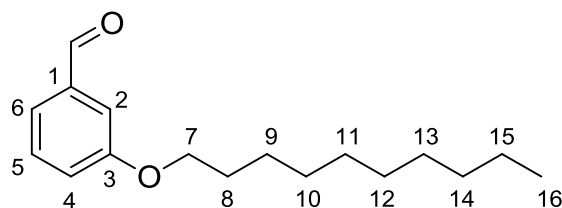
4 / 528.18 g.mol⁻¹

1,3,5-tris(bromomethyl)benzene **3** (12.028g, 34mmol, 1eq) and triethyl phosphite (23mL, 134mmol, 3.9eq) were refluxed overnight. The bromoethane and the excess of P(OEt)₃ were removed under high vacuum to give **4** as a light yellow oil (17.413g, 97%).

R_f = 0.41 (8:1 CH₂Cl₂:MeOH)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 18H, H₅), 3.09 (d, *J* = 22.3 Hz, 6H, H₁), 3.99 (dq, *J*₁ = 7.1 Hz, *J*₂ = 8.2 Hz, 12H, H₄), 7.13 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.3 (C₅), 32.3 (C₁), 62.2 (C₄), 126.9 (C₃), 137.5 (C₂)

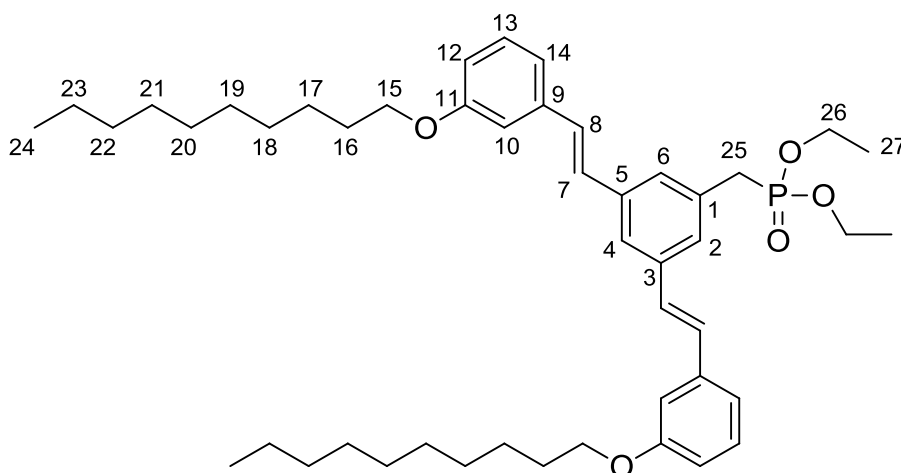
5a / 262.19 g.mol⁻¹

Williamson etherification procedure, starting from 3-hydroxybenzaldehyde and 1-bromodecane. Purification by flash chromatography (2:8 CH₂Cl₂:PE) gave **5a** as a yellow liquid (20.837g, 80%).

R_f = 0.76 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (s, 3H, H₁₆), 1.27 (s, 12H, H₉₋₁₄), 1.33 (s, 2H, H₁₅), 1.80 (s, 2H, H₈), 4.01 (s, 2H, H₇), 7.16/7.38/7.42/7.45 (s, 4H, H₄, H₂, H₅, H₆), 9.97 (s, 1H, H_{C=O})

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.1 (C₁₆), 22.7 (C₁₅), 26.0/29.2/29.3/29.4/29.5/29.6 (C₉₋₁₄), 31.9 (C₈), 68.4 (C₇), 112.8/122.0/123.3/130.0/137.8/159.8 (C₂, C₄, C₆, C₅, C₁, C₃), 192.3 (C=O)

Clip-C₁₀ / 744.49 g.mol⁻¹

Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **4** and aldehyde **5a**. Purification by flash chromatography (19:1 CH₂Cl₂:EtOAc) gave the **Clip-C₁₀** as a white solid (559mg, 26%).

R_f = 0.68 (8:2 CH₂Cl₂:EtOAc)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, H₂₄), 1.27 (m, 34H, H₁₇₋₂₃, H₂₇), 1.81 (m, 4H, H₁₆), 3.20 (d, *J* = 21.6 Hz, 2H, H₂₅), 4.04 (m, 8H, H₁₅, H₂₆), 6.82 (m, 2H, H₁₂), 7.07 (m, 4H, H₇, H₈), 7.11 (s, 4H, H₁₀, H₁₄), 7.28 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₁₃), 7.36 (m, 2H, H₂, H₆), 7.52 (m, 1H, H₄)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.0 (C_{24}), 16.3 (C_{27}), 22.6/29.3/29.4/29.5 (C_{16-23}), 31.8 (C_{25}), 62.1 (C_{26}), 67.8 (C_{15}), 112.2/113.9 (C_{10} , C_{12}), 119.0/123.3/126.0/128.2/129.0/129.5 (C_2 , C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{13} , C_{14}), 132.2/132.4/137.7/138.4 (C_1 , C_3 , C_5 , C_9), 159.4 (C_{11})

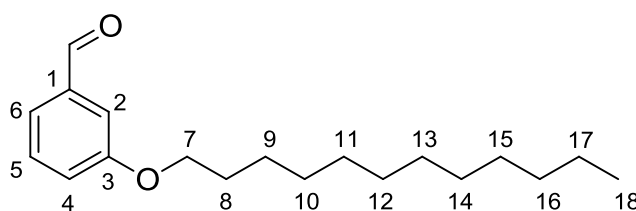
Anal. calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{69}\text{O}_5\text{P}$: C, 75.77; H, 9.34; O, 10.74; P, 4.16; **found:** C, 75.69; H, 9.52

UV maximum absorption in CH_3Cl at 20°C $\lambda_{\text{abs}} = 308 \text{ nm}$

UV molar absorption coefficient at 308 nm $\epsilon = 46680 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Fluorescence spectroscopy emission ($1.56 \times 10^{-6}\text{M}$ at 20°C) $\lambda_{\text{em}} = 388 \text{ nm}$,
excitation $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$

5b / $290.22 \text{ g.mol}^{-1}$



Williamson etherification procedure, starting from 3-hydroxybenzaldehyde and 1-bromododecane. Purification by flash chromatography (2:8 CH_2Cl_2 :PE) gave **5b** as a yellow liquid (12.700g, 88%).

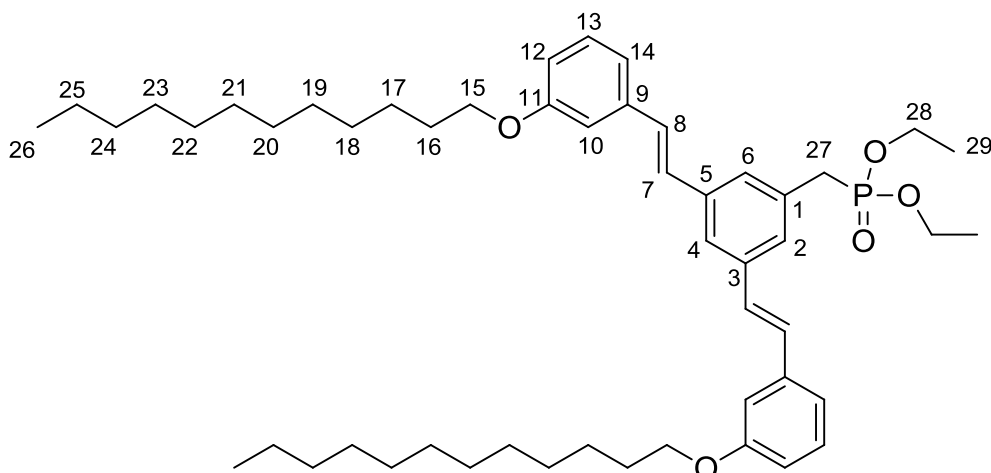
R_f = 0.27 (1:3 CH_2Cl_2 :PE)

^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (s, 3H, H_{16}), 1.27 (s, 18H, H_{9-17}), 1.81 (s, 2H, H_8), 4.01 (s, 2H, H_7), 7.16/7.38/7.42/7.45 (s, 4H, H_4 , H_2 , H_5 , H_6), 9.97 (s, 1H, $\text{H}_{\text{C=O}}$)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.1 (C_{18}), 22.7 (C_{17}), 26.0/29.1/29.4/29.4/29.6/29.6/29.6/29.6 (C_{9-16}), 31.9 (C_8), 68.3 (C_7), 112.8/121.9/123.3/130.0/137.8/159.7 (C_2 , C_4 , C_6 , C_5 , C_1 , C_3), 192.2 (C=O)

Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$: C, 78.57; H, 10.41; O, 11.02; **found:** C, 76.48; H, 10.17; O, 12.02

MS m/z: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd : 313.21382; **found:** 313.21392

Clip-C₁₂ / 800.55 g.mol⁻¹

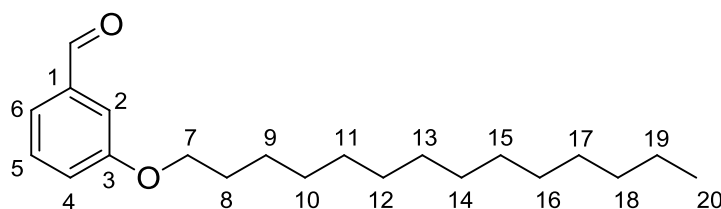
Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **4** and aldehyde **5b**. Purification by flash chromatography (19:1 CH₂Cl₂:EtOAc) gave the **Clip-C₁₂** as a white solid (598mg, 37%).

R_f = 0.75 (8:2 CH₂Cl₂:EtOAc)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, H₂₄), 1.27 (m, 42H, H₁₇₋₂₅, H₂₉), 1.81 (m, 4H, H₁₆), 3.20 (d, *J* = 21.6 Hz, 2H, H₂₇), 4.04 (m, 8H, H₁₅, H₂₈), 6.83 (m, 2H, H₁₂), 7.07 (m, 4H, H₇, H₈), 7.11 (s, 4 H, H₁₀, H₁₄), 7.28 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H₁₃), 7.36 (m, 2H, H₂, H₆), 7.52 (m, 1H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.1 (C₂₆), 16.4 (C₂₉), 22.6/26.0/29.3/29.3/29.4/29.6/29.6/29.6/29.6 (C₁₆₋₂₅), 31.9 (C₂₇), 62.2 (C₂₈), 67.9 (C₁₅), 112.2/114.0 (C₁₀, C₁₂), 119.1/123.4/127.0/128.3/129.2/129.6 (C₂, C₄, C₆, C₇, C₈, C₁₃, C₁₄), 132.2/132.4/137.8/138.5 (C₁, C₃, C₅, C₉), 159.4 (C₁₁)

Anal. calcd for C₅₁H₇₇O₅P : C, 76.46; H, 9.69; O, 9.99; P, 3.87; **found :** C, 76.08; H, 9.54; O, 8.51; P, 3.83

5c / 318.26 g.mol⁻¹

Williamson etherification procedure, starting from 3-hydroxybenzaldehyde and 1-bromotetradecane. Purification by flash chromatography (2:8 CH₂Cl₂:PE) gave **5c** as a yellow solid (12.733g, 80%).

R_f = 0.30 (1:3 CH₂Cl₂:PE)

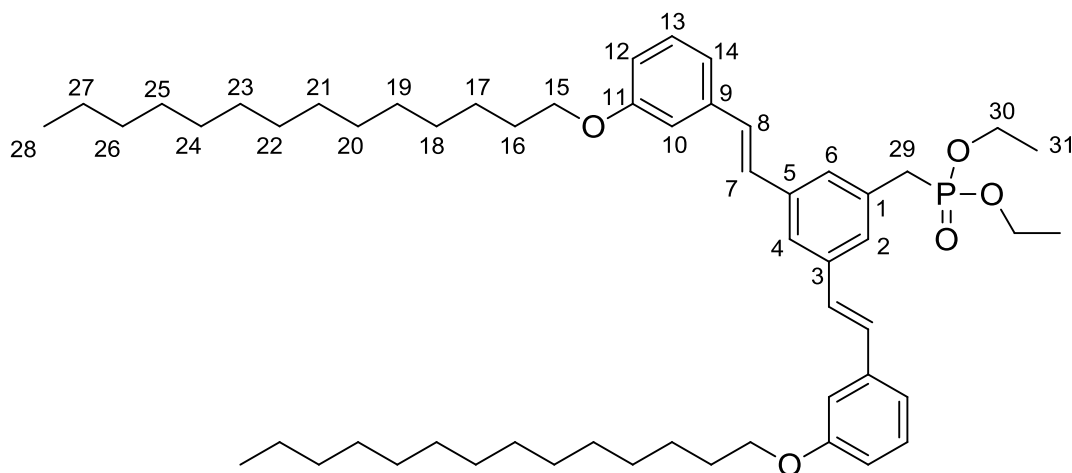
^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (s, 3H, H_{16}), 1.25 (s, 20H, H_{9-19}), 1.80 (s, 2H, H_8), 4.00 (s, 2H, H_7), 7.16/7.38/7.42/7.45 (s, 4H, H_4 , H_2 , H_5 , H_6), 9.96 (s, 1H, $\text{H}_{\text{C}=\text{O}}$)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.2 (C_{20}), 22.8 (C_{19}), 26.1/29.3/29.5/29.7/29.76/29.8/29.8 (C_{9-18}), 32.1 (C_8), 68.4 (C_7), 112.9/122.1/123.4/130.1/137.9/159.9 (C_2 , C_4 , C_6 , C_5 , C_1 , C_3), 192.3 ($\text{C}=\text{O}$)

Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2$: C, 79.19; H, 10.76; O, 10.05; **found :** C, 77.91; H, 10.63; O, 9.87

MS m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd : 341.24512; **found :** 341.24516

Clip-C₁₄ / 856.61 g.mol⁻¹



Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **4** and aldehyde **5c**. Purification by flash chromatography (19:1 CH_2Cl_2 :EtOAc) gave the **Clip-C₁₄** as a white solid (385mg, 23%).

R_f = 0.72 (8:2 CH_2Cl_2 :EtOAc)

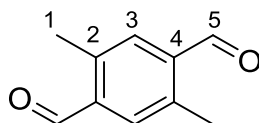
^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6H, H_{28}), 1.27 (m, 50H, H_{17-27} , H_{31}), 1.81 (m, 4H, H_{16}), 3.20 (d, J = 21.6 Hz, 2H, H_{29}), 4.04 (m, 8H, H_{15} , H_{30}), 6.82 (m, 2H, H_{12}), 7.07 (m, 4H, H_7 , H_8), 7.11 (s, 4 H, H_{10} , H_{14}), 7.28 (t, J = 8.0 Hz, 2H, H_{13}), 7.36 (m, 2H, H_2 , H_6), 7.52 (m, 1H, H_4)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.1 (C_{28}), 16.4 (C_{31}), 22.7/26.1/29.3/29.3/29.4/29.5/29.6/29.6/29.6/29.7 (C_{16-27}), 31.9 (C_{29}), 62.2 (C_{30}), 68.0 (C_{15}), 112.3/114.1 (C_{10} , C_{12}), 119.1/123.4/127.1/128.3/129.0/129.5 (C_2 , C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{13} , C_{14}), 132.3/132.4/137.9/138.6 (C_1 , C_3 , C_5 , C_9), 159.5 (C_{11})

Anal. calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{85}\text{O}_5\text{P}$: C, 77.06; H, 9.99; O, 9.33; P, 3.61; **found :** C, 77.16; H, 10.23; O, 9.04; P, 3.58

3.3. Bifunctional molecules synthesis

6 / 162.07 g.mol⁻¹

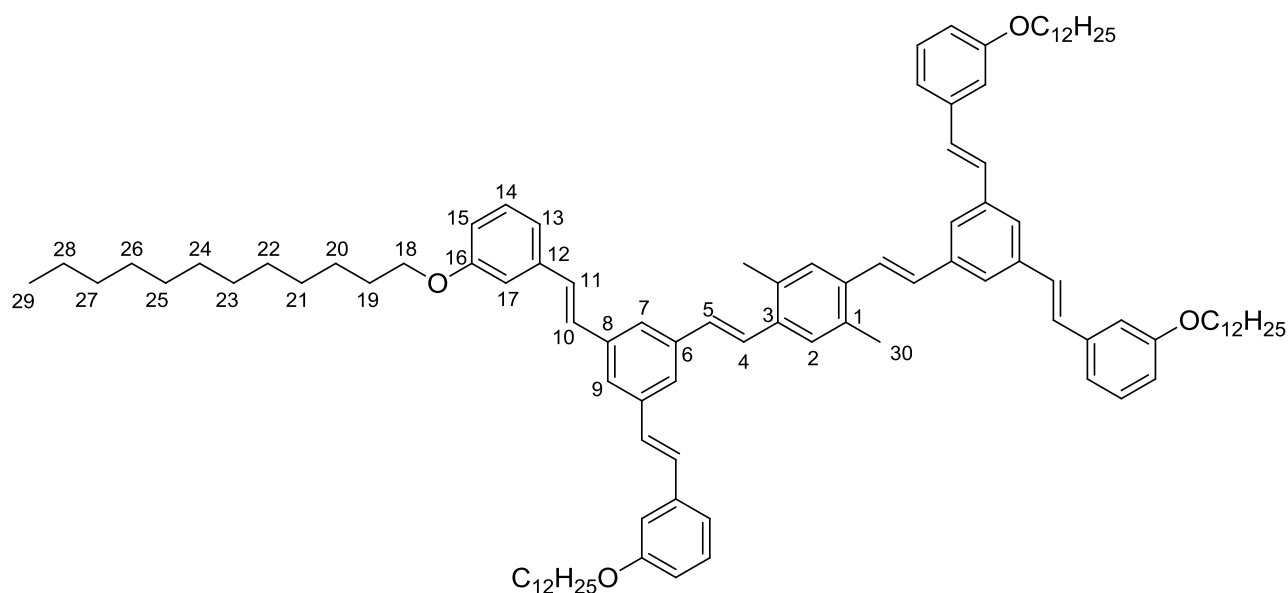


To a solution of 2,5-bis(chloromethyl)-p-xylene (1.004g, 5mmol, 1eq) in CHCl_3 (20mL) was added urotropine (1.524g, 10.9mmol, 2.2eq). The reaction was stirred at reflux overnight under argon atmosphere. The solvent was removed under vacuum, AcOH (20mL) was added and the reaction was stirred at reflux overnight. The resulting mixture was concentrated, then extracted with CH_2Cl_2 and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by two flash chromatographies (8:2 CH_2Cl_2 :PE then 1:1 CH_2Cl_2 :PE) to give **6** as white crystals (114mg, 14%).

$R_f = 0.50$ (9:1 CH_2Cl_2 :PE)

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ : 2.70 (s, 6H, H_1), 7.69 (s, 2H, H_3), 10.34 (s, 2H, H_5)

$^{13}\text{C NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ : 18.6 (C_1), 130.5 (C_3), 137.1 (C_2), 142.7 (C_4), 191.0 (C_5)

2C₁₂ / 1455.09 g.mol⁻¹

Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **Clip-C₁₂** and aldehyde **6**. The reaction was allowed to proceed for 2h before quenching. Purification by flash chromatography (1:1 CH₂Cl₂:PE) and dioxane recrystallization gave **2C₁₂** as a yellow solid (59mg, 18%).

R_f = 0.60 (1:1 CH₂Cl₂:PE)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, H₂₉), 1.28 (m, 72H, H₂₀₋₂₈), 1.81 (m, 8H, H₁₉), 2.50 (s, 6H, H₃₀), 4.00 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, H₁₈), 6.83 (m, 4H, H₁₅), 7.11 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₅), 7.15 (m, 8H, H₁₀₋₁₁), 7.18 (s, 8H, H_{13,17}), 7.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₁₄), 7.44 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₄), 7.48 (s, 2H, H₂), 7.55 (m, 6H, H_{7,9})

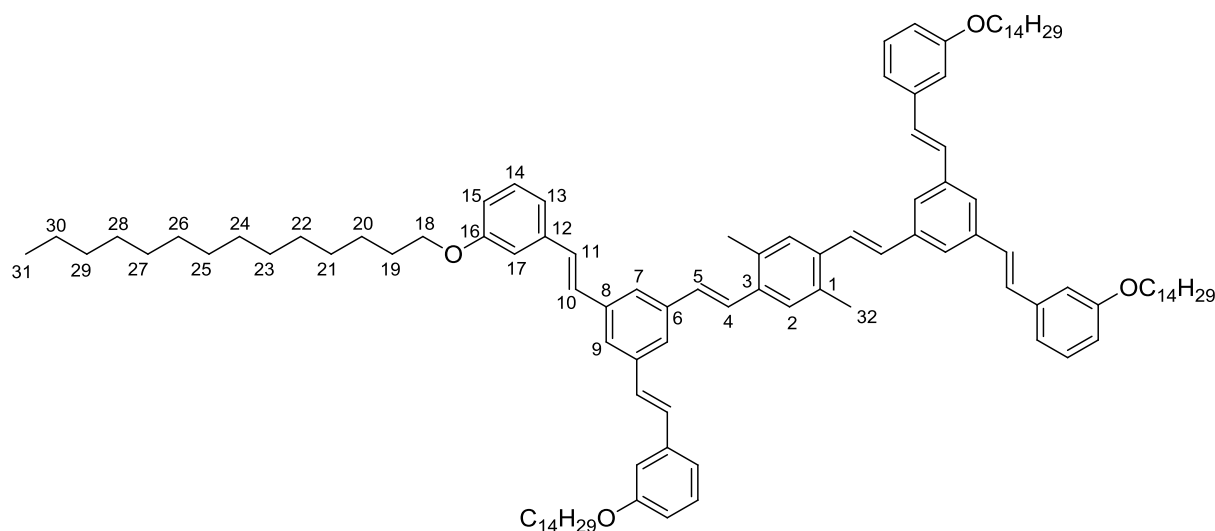
¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.2 (C₂₉), 19.7 (C₃₀), 22.7/26.1/29.4/29.5/29.6/29.6/29.7/29.7/32.2/31.9 (C₁₉₋₂₈), 68.0 (C₁₈), 112.4/114.1 (C_{15,17}), 119.2/123.8/124.3/126.7/127.4/128.7/129.4/129.8 (C_{4-5,7,9-11,13-14}), 133.8/135.6/138.1/138.5/138.7 (C_{1,3,6,8,12}), 159.6 (C₁₆)

UV maximum absorption in CH₃Cl at 20°C λ_{abs} = 324nm

UV molar absorption coefficient at 324nm ε = 123918 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Fluorescence spectroscopy emission in CH₃Cl at 20°C λ_{em} = 419nm, **excitation** λ_{exc} = 324nm

Anal. calcd for C₁₀₄H₁₄₂O₄ : C, 85.78; H, 9.83; O, 4.39; **found :** C, 80.64; H, 9.79; O, 4.28

2C₁₄ / 1567.22 g.mol⁻¹

Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **Clip-C₁₄** and aldehyde **6**. The reaction was allowed to proceed for 2h before quenching. Purification by flash chromatography (1:1 CH₂Cl₂:PE) and dioxane recrystallization gave **2C₁₄** as a yellow solid (135mg, 22%).

R_f = 0.57 (1:1 CH₂Cl₂:PE)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, H₃₁), 1.27 (m, 88H, H₂₀₋₃₀), 1.82 (m, 8H, H₁₉), 2.52 (s, 6H, H₃₂), 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, H₁₈), 6.84 (m, 4H, H₁₅), 7.11 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₅), 7.15 (m, 8H, H_{10,11}), 7.18 (s, 8H, H_{13,17}), 7.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₁₄), 7.44 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₄), 7.48 (s, 2H, H₂), 7.56 (m, 6H, H_{7,9})

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.2 (C₃₁), 19.7 (C₃₂), 22.7/26.1/29.4/29.5/29.6/29.6/29.7/29.7/32.2/31.9 (C₁₉₋₃₀), 68.0 (C₁₈), 112.4/114.1 (C_{15,17}), 119.2/123.8/124.3/126.7/127.4/128.7/129.4/129.8 (C_{4,5,7,9,10,11,13,14}), 133.8/135.6/138.1/138.5/138.7 (C_{1,3,6,8,12}), 159.6 (C₁₆)

UV maximum absorption in CH₃Cl at 20°C λ_{abs} = 324nm

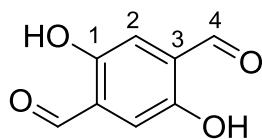
UV molar absorption coefficient at 324nm ε = 135064 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Fluorescence spectroscopy emission in CH₃Cl at 20°C λ_{em} = 419nm, **excitation** λ_{exc} = 324nm

Anal. calcd for C₁₁₂H₁₅₈O₄ : C, 85.77; H, 10.15; O, 4.08; **found :** C, 82.94; H, 10.19; O, 4.18

3.4. Bifunctional molecules with ligands synthesis

7 / 166.03 g.mol⁻¹

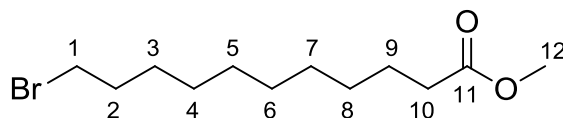


2,5-Dimethoxybenzene-1,4-dicarboxaldehyde (535mg, 2.8mmol, 1eq) and a solution of boron tribromide in CH₂Cl₂ (1M, 10mL, 10mmol, 3.6eq) were stirred overnight at room temperature under argon atmosphere. The reaction was quenched by the slow addition of brine and the resulting mixture was extracted with CH₃Cl. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to yield the pure product **7** as a yellow solid (449mg, 98%).

¹H NMR (200MHz, DMSO-d₆) δ: 7.22 (s, 2H, H₂), 10.3 (s, 2H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, DMSO-d₆) δ: 115.7 (C₂), 128.0 (C₃), 153.3 (C₁), 190.7 (C₄)

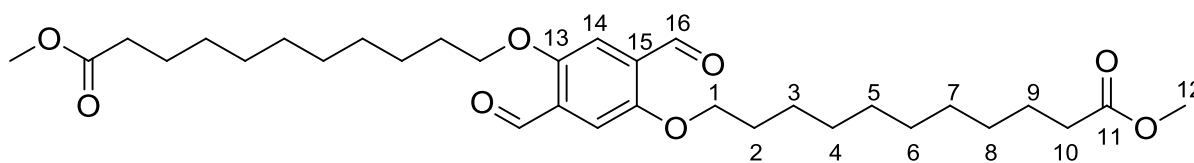
8 / 278.09 g.mol⁻¹



To a solution of 11-bromoundecanoic acid (10,000g, 37.7mmol) in MeOH (100mL) was added sulfuric acid 95% (10mL). The mixture was stirred at reflux for 3 days. The resulting mixture was concentrated to remove the MeOH then extracted with CH₂Cl₂ and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to yield the pure ester **8** as a orange oil (10.334g, 99%).

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 1.28 (m, 12H, H₃₋₈), 1.61 (m, 2H, H₉), 1.85 (quint, *J* = 7Hz, 2H, H₂), 2.30 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₀), 3.40 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H₁), 3.66 (s, 3H, H₁₂)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 24.9 (C₉), 28.1/28.7/29.1/29.2/29.3/29.3 (C₃₋₈), 32.8 (C₂), 34.0 (C₁), 51.4 (C₁₂), 174.3 (C₁₁)

9 / 562.35 g.mol⁻¹

Williamson etherification procedure, starting from aldehyde **7** and ester **8**. Purification by flash chromatography (CH₂Cl₂) and Hexane recrystallization gave **9** as a yellow solid (683mg, 45%).

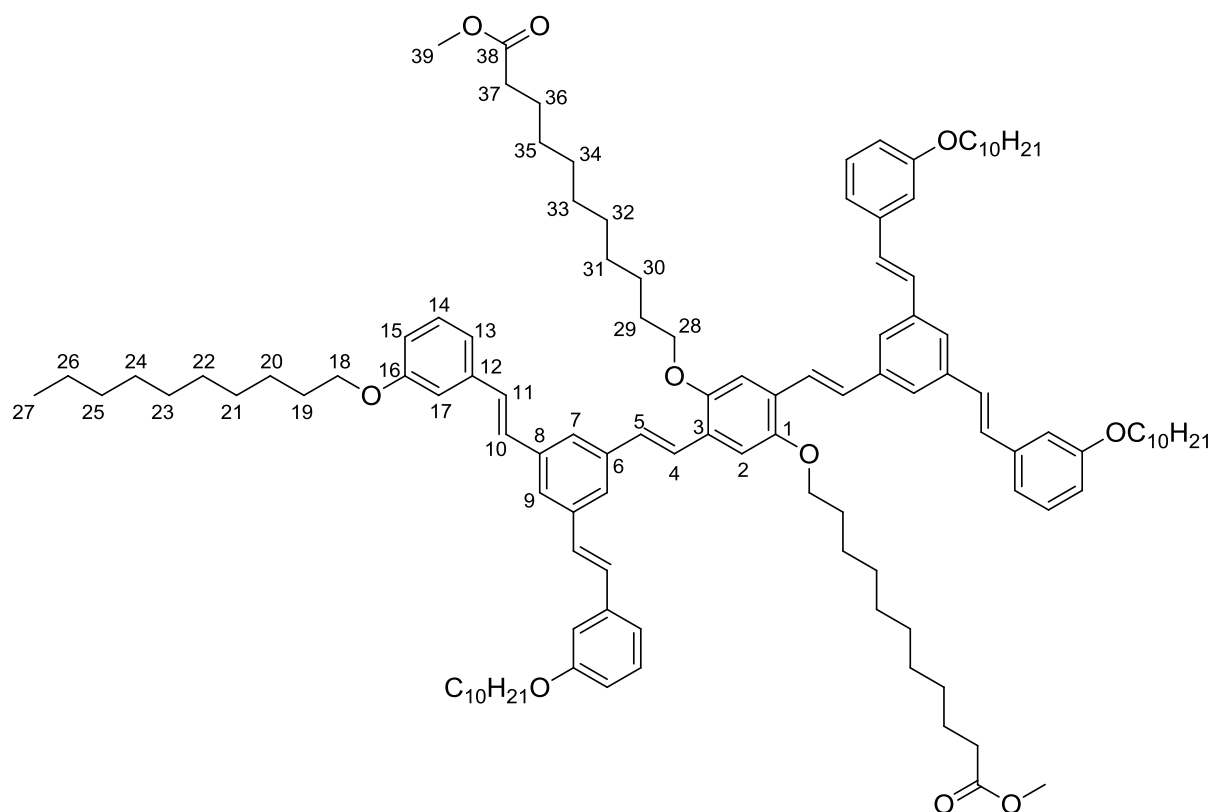
R_f = 0.48 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 1.30 (m, 24H, H₃₋₈), 1.61 (m, 4H, H₉), 1.83 (quint, *J* = 7.5Hz, 4H, H₂), 2.30 (t, *J* = 7.5Hz, 4H, H₁₀), 3.66 (s, 6H, H₁₂), 4.08 (t, *J* = 6Hz, 4H, H₁), 7.43 (s, 2H, H₁₄), 10.51 (s, 2H, H₁₆)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 25.1 (C₉), 26.1 (C₃), 29.2/29.2/29.3/29.4/29.5/29.6 (C₂, C₄₋₈), 34.2 (C₁₀), 69.4 (C₁), 111.7 (C₁₄), 129.4 (C₁₅), 155.4 (C₁₃), 174.5 (C₁₁), 189.6 (C₁₆)

Anal. calcd for C₃₂H₅₀O₈ : C, 68.30; H, 8.96; O, 22.75; **found :** C, 67.51; H, 8.93; O, 21.94

MS m/z : [M+Na]⁺ calcd : 585.33982; **found :** 585.33947

2C_E / 1743.25 g.mol⁻¹

Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **Clip-C₁₀** and aldehyde **9**. Purification by flash chromatography (8:2 CH₂Cl₂:Hexane) and Hexane recrystallization gave **2C_E** as a yellow solid (100mg, 28%).

R_f = 0.78 (3:1 CH₂Cl₂:Hexane)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (t, *J* = 7.5Hz, 12H, H₂₇), 1.30 (m, 84H, H₂₀₋₂₆, H₃₀₋₃₆), 1.83 (m, 12H, H₁₉, H₂₉), 2.21 (t, *J* = 7.5Hz, 4H, H₃₇), 3.66 (s, 6H, H₃₉), 4.02 (t, *J* = 6.5Hz, 8H, H₁₈), 4.13 (t, *J* = 6.2Hz, 4H, H₂₈), 6.84 (m, 4H, H₁₅), 7.11 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₅), 7.15 (m, 8H, H_{10,11}), 7.18 (s, 8H, H_{13,17}), 7.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₁₄), 7.44 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₄), 7.48 (s, 2H, H₂), 7.62 (m, 6H, H_{7,9})

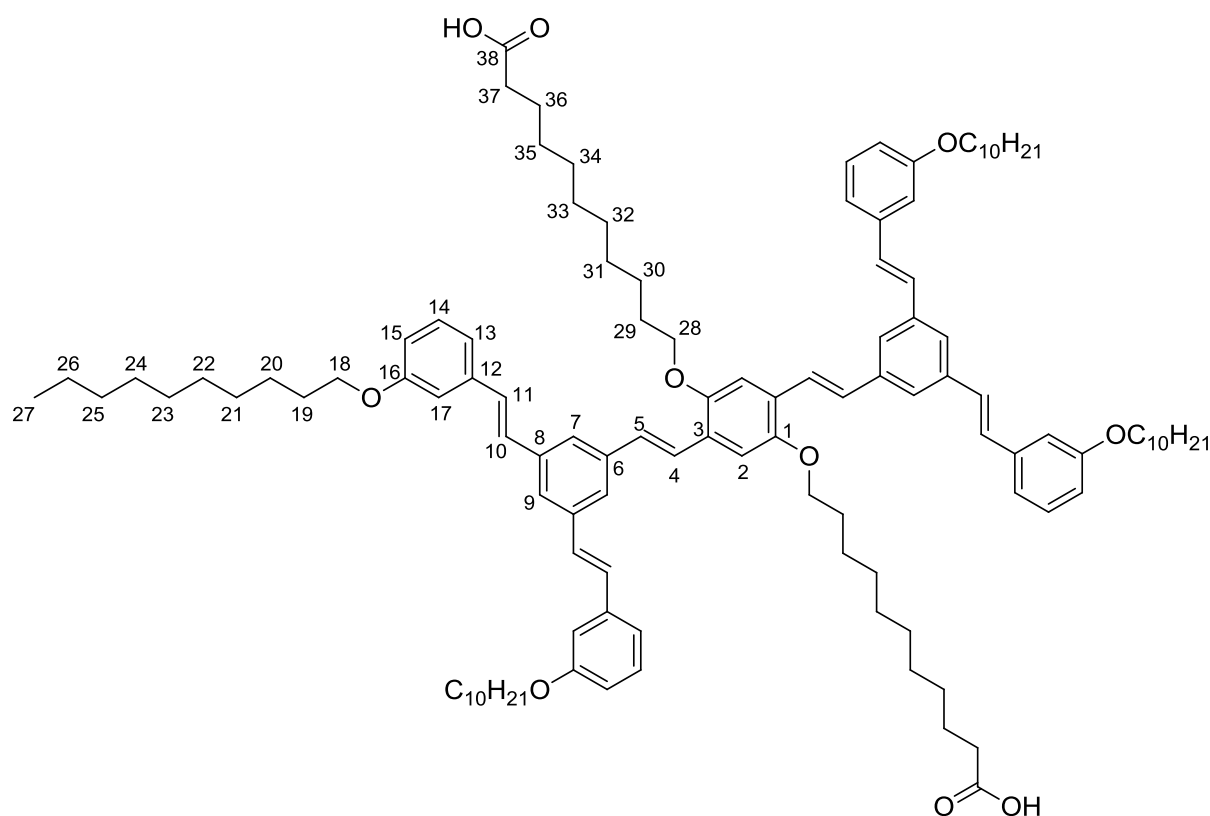
¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.9 (C₂₇), 23.5/25.7/26.9/27.2/29.9/30.0/30.1/30.2/30.3/30.4/30.4/30.4/32.7/34.9 (C₁₉₋₂₆, C₂₉₋₃₆), 52.2 (C₃₉), 68.8 (C₁₈), 70.4 (C₂₈), 111.8/113.2/114.8 (C_{2,15,17}), 120.0/124.5/124.9/125.0/127.7/127.8/129.4/130.0/130.4 (C_{3,4,5,7,9,10,11,13,14}), 138.8/139.4/139.5 (C_{6,8,12}), 152.0 (C₁), 160.3 (C₁₆), 175.1 (C₃₈)

UV maximum absorption in CH₃Cl at 20°C λ_{abs} = 326nm

UV molar absorption coefficient at 326nm ε = 120076 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Fluorescence spectroscopy emission in CH₃Cl at 20°C λ_{em} = 456nm, excitation λ_{exc} = 326nm

Anal. calcd for C₁₁₈H₁₆₆O₁₀ : C, 81.24; H, 9.59; O, 9.17; found : C, 79.63; H, 9.76; O, 8.53

2C_A / 1715.22 g.mol⁻¹

Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **Clip-C₁₀** and aldehyde **9**. After stirring 2h at 0°C excess of tBuOK (20eq) was added and the mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The reaction was quenched with water and HCl 37% (1mL) and concentrated to remove the THF, then extracted with CH₃Cl and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product is dissolved in CH₂Cl₂ (10mL), NaOH_{aq} (2.5M, 1mL, 2.5mmol, 1.2eq) was added and the mixture was stirred at 40°C for 1h. The resulting mixture is concentrated under vacuum, filtered and washed with CH₂Cl₂. To the precipitate was added CH₃Cl and HCl (1M, 5mL, 5mmol, 2.4eq), the mixture was extracted with CH₃Cl and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography (9:1 CH₂Cl₂:EtOAc) yield to **2C_A** as a yellow solid (155mg, 45%).

R_f = 0.61 (9:1 CH₂Cl₂:EtOAc)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (t, *J* = 7.5Hz, 12H, H₂₇), 1.28 (m, 84H, H₂₀₋₂₆, H₃₀₋₃₆), 1.82 (m, 12H, H₁₉, H₂₉), 2.25 (t, *J* = 7.5Hz, 4H, H₃₇), 4.01 (t, *J* = 6.5Hz, 8H, H₁₈), 4.13 (t, *J* = 6.2Hz, 4H, H₂₈), 6.84 (m, 4H, H₁₅), 7.11 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₅), 7.15 (m, 8H, H_{10,11}), 7.18 (s, 8H, H_{13,17}), 7.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₁₄), 7.44 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, H₄), 7.48 (s, 2H, H₂), 7.54 (m, 6H, H_{7,9})

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.1 (C₂₇), 22.7/24.6/26.1/27.2/29.0/29.3/29.4/29.6/29.6/30.4/30.9/31.9 (C₁₉₋₂₆, C₂₉₋₃₆), 68.0 (C₁₈), 69.5 (C₂₈), 110.9/112.4/114.0 (C_{2,15,17}),

120.0/124.5/124.9/125.0/127.7/127.8/128.6/129.1/129.6 (C_{3,4,5,7,9,10,11,13,14}), 137.9/
138.6/138.7 (C_{6,8,12}), 151.2 (C₁), 159.5 (C₁₆), 169.6 (C₃₈)

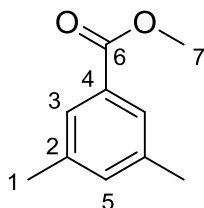
UV maximum absorption in CH₃Cl at 20°C λ_{abs} = 326nm

UV molar absorption coefficient at 324nm ϵ = 121198 L.mol⁻¹.cm⁻¹

**Fluorescence spectroscopy emission in CH₃Cl at 20°C λ_{em} = 456nm, excitation
 λ_{exc} = 326nm**

Anal. calcd for C₁₁₆H₁₆₂O₁₀ : C, 81.17; H, 9.51; O, 9.32; found : C, 76.79; H, 9.28; O, 8.58

3.5. Janus tectons synthesis

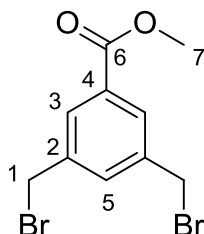
14 / 164.08 g.mol⁻¹

To a solution of 3,5-dimethylbenzoic acid (15.0g, 100mmol, 1eq) in MeOH (100mL) was added sulfuric acid 95% (2mL). The mixture was stirred at reflux overnight. The resulting mixture was concentrated under vacuum, extracted with CH₂Cl₂ and washed with brine. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to yield the pure product **14** as a yellow oil (16.155g, 98%).

$R_f = 0.71$ (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 2.38 (s, 6H, H₁), 3.94 (s, 3H, H₇), 7.24 (s, 1H, H₅), 7.73 (s, 2H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 21.6 (C₁), 51.5 (C₇), 127.1 (C₃), 129.9 (C₄), 135.2 (C₅), 138.2 (C₂), 165.9 (C₆)

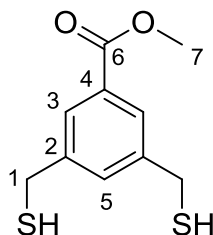
15 / 319.90 g.mol⁻¹

A mixture of compound **14** (16.100g, 98mmol, 1eq), NBS (38.500g, 217mmol, 2.2eq), AIBN (340mg) in CH₃CN (300mL) was stirred for 4h at reflux. After cooling the solvent was removed under vacuum. The crude material was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. Purification by recrystallization from Hexane and EtOH gave **15** as a white crystalline solid (12.520g, 40%).

$R_f = 0.86$ (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 3.94 (s, 3H, H₇), 4.50 (s, 4H, H₁), 7.61 (s, 1H, H₅), 8.00 (s, 2H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 30.0 (C₁), 52.7 (C₇), 130.3 (C₃), 132.0 (C₄), 134.5 (C₅), 139.4 (C₂), 165.7 (C₆)

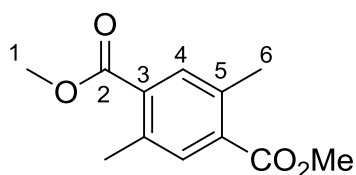
16 / 228.03 g.mol⁻¹

To a suspension of compound **15** (12.510g, 39mmol, 1eq) in EtOH (80mL) was added thiourea (6.200g, 82mmol, 2.1eq). The reaction mixture was refluxed for 4h, then EtOH was removed under reduced pressure, and remaining crude intermediate was obtained. A solution of NaOH (3.280g, 82mmol, 2.1 eq) in 23mL of water was added and the mixture was refluxed for an extra 3h. After cooling to room temperature, diluted HCl (1M) was added to neutralize the solution to pH = 1. The aqueous solution was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude was purified by flash chromatography (4:6 CHCl₃:PE) to afford **16** as a colorless oil (4.189g, 47%).

R_f = 0.19 (1:1 CHCl₃:PE)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 1.80 (t, *J* = 7.7Hz, 2H, SH), 3.77 (d, *J* = 7.8Hz, 4H, H₁), 3.92 (s, 3H, H₇) 7.50 (s, 1H, H₅), 7.87 (s, 2H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 28.48 (C₁), 52.7 (C₇), 128.5 (C₃), 130.1 (C₄), 133.2 (C₅), 142.3 (C₂), 171.2 (C₆)

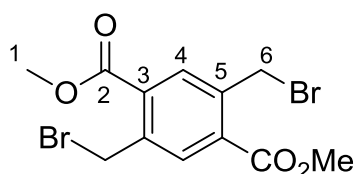
19 / 222.09 g.mol⁻¹

The dimethyl-2,5-dimethylterephthalate **19** was obtained from *p*-xylene on 4 steps as white crystals (26.210g, 29%).

R_f = 0.81 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 2.56 (s, 6H, H₆), 3.90 (s, 6H, H₁), 7.76 (s, 2H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 20.9 (C₆), 52.0 (C₁), 132.4 (C₄), 133.5 (C₃), 137.0 (C₅), 167.5 (C₂)

20 / 377.91 g.mol⁻¹

A mixture of dimethyl-2,5-dimethylterephthalate **19** (10.004g, 45mmol, 1eq), NBS (17.647g, 99mmol, 2.2eq), AIBN (500mg) in CH₃CN (150mL) was stirred for 6h at reflux. After cooling the solvent was removed under vacuum. The crude material was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography (1:1 CH₂Cl₂:PE) and recrystallization from EtOH gave **20** as a white crystalline solid (9.827g, 57%).

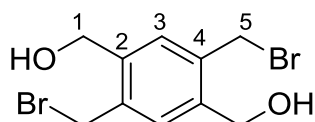
R_f = 0.75 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 3.98 (s, 6H, H₁), 4.93 (s, 4H, H₆), 8.05 (s, 2H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 31.8 (C₆), 52.4 (C₁), 130.0 (C₄), 133.8 (C₃), 138.9 (C₅), 165.9 (C₂)

Anal. calcd for C₁₂H₁₂Br₂O₄ : C, 37.93; H, 3.18; Br, 42.05; O, 16.84; **found :** C, 37.73; H, 3.24; O, 15.79

MS m/z : [M+Na]⁺ calcd : 402.89742; **found :** 402.89749

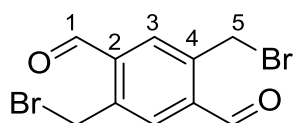
21 / 321.92 g.mol⁻¹

A solution of diester **20** (9.827g, 25.9mmol, 1eq) in dry toluene (50mL) was cooled to 0°C under argon. A solution of DIBAL-H 1.2M in toluene (90mL, 108mmol, 4.2eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred overnight at 0°C. The reaction was quenched by the slow addition of ice then HCl 6M until pH = 1 was reached. The resulting mixture was refluxed with THF overnight then filtered and the precipitate was washed with hot THF. The filtrate was concentrate and washed with water and CH₂Cl₂ then dried over high vacuum to afford **21** as a white solid (3.387g, 40%).

R_f = 0.59 (4:6 CH₂Cl₂:EtOAc)

¹H NMR (200MHz, DMSO-d₆) δ: 4.64 (d, *J* = 6.0Hz, 4H, H₅), 4.82 (s, 4H, H₁), 5.32 (t, *J* = 6.0Hz, 2H, OH), 7.48 (s, 2H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, DMSO-d₆) δ: 43.6 (C₁), 59.7 (C₅), 129.2 (C₃), 134.7 (C₂), 139.8 (C₄)

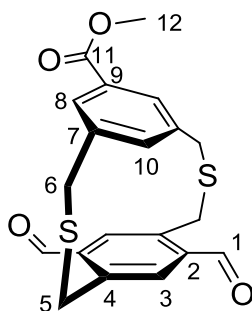
22 / 317.89 g.mol⁻¹

To a solution of pyridinium chlorochromate (5.160g, 24mmol, 8eq) and silica (5.160g) in dry CH₂Cl₂ (100mL) was added the dialcool **21** (972mg, 3mmol, 1eq) and the mixture was stirred at room temperature for 2h under argon. After filtration on Celite, the resulting filtrate was concentrated under vacuum and the residue was purified by flash chromatography (1:1 CH₂Cl₂:PE) to give **22** as a pale yellow solid (817mg, 85%).

R_f = 0.56 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 5.10 (s, 4H, H₅), 8.10 (s, 2H, H₃), 10.3 (s, 2H, H₁)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 42.1 (C₅), 135.3 (C₃), 136.5 (C₄), 139.5 (C₂), 191.1 (C₁)

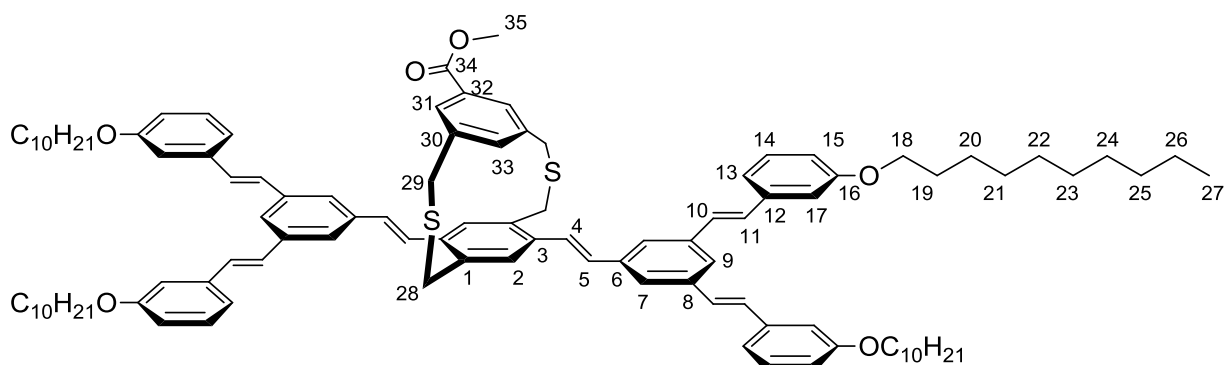
P1 / 386.06 g.mol⁻¹

Cyclization reaction procedure, starting with compound **16** and compound **22**. The crude was purified by flash chromatography (50:1 CH₂Cl₂:EtOAc) to give **P1** as a white solid (75mg, 19%).

R_f = 0.50 (50:1 CH₂Cl₂:EtOAc)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 3.58 (s, 4H, H₅), 3.81 (d, *J* = 13.6 Hz, 2H, H₆), 3.90 (s, 3H, H₁₂), 4.72 (d, *J* = 13.6 Hz, 2H, H₆), 5.91 (s, 1H, H₁₀), 7.36 (s, 2H, H₈), 7.70 (s, 2H, H₃), 10.14 (s, 2H, H₁)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 32.6/35.1 (C₅, C₆), 52.3 (C₁₂), 128.6 (C₈), 130.1 (C₃), 130.6 (C₉), 133.7 (C₁₀), 136.1 (C₇), 139.9 (C₂), 140.7 (C₄), 166.3 (C₁₁), 190.1 (C₁)

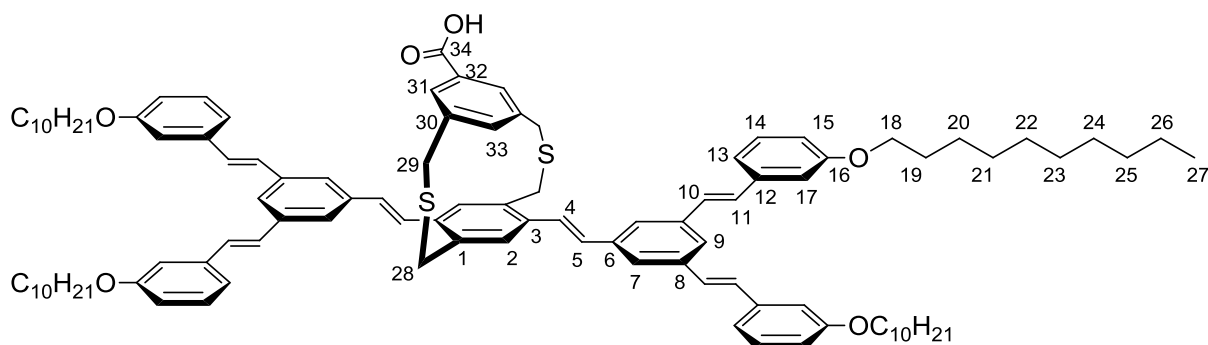
23 / 1566.96 g.mol⁻¹

Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **Clip-C₁₀** and aldehyde **P1**. Purification by flash chromatography (3:7 CH₂Cl₂:PE) gave **23** as a yellow waxy solid (237mg, 58%).

R_f = 0.46 (1:1 CH₂Cl₂:PE)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, H₂₇), 1.28 (m, 56H, H₂₀₋₂₆), 1.84 (m, 8H, H₁₉), 3.48 (s, 4H, H₂₈), 3.63 (s, 3H, H₃₅), 3.91 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H, H₂₉), 4.04 (t, *J* = 6.0 Hz, 8H, H₁₈), 4.30 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H, H₂₉), 6.10 (s, 1H, H₃₃), 6.85 (m, 6H, H₅, H₁₅), 7.22 (m, 16H, H₁₀, H₁₁, H₁₃, H₁₇), 7.35 (m, 4H, H₁₄), 7.49 (d, *J* = 16.0 Hz, H₄), 7.54 (m, 8H, H₂, H₇, H₉), 7.81 (s, 2H, H₃₁)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.3 (C₂₇), 22.8/26.3/29.4/29.8/32.1 (C₁₉₋₂₆), 52.2 (C₃₅), 68.1 (C₁₈), 112.6/114.2/119.3/124.1/124.4/125.3/128.6/129.4/129.7/130.2/130.7 (C₂, C₄, C₅, C₇, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₃₋₁₅, C₃₁₋₃₃), 135.0/135.7/138.1/138.7/139.9 (C₁, C₃, C₆, C₈, C₁₂, C₃₀), 159.7 (C₁₆), 166.3 (C₃₄)

24 / 1552.95 g.mol⁻¹

A solution of compound **23** (237mg, 151μmol, 1eq) and KOH (847mg, 15.1mmol, 100eq) in dioxane (11mL) and water (5mL) was refluxed for 24h. After cooling to room temperature, all the solvents were removed under vacuum, then 5mL of water was added and the mixture was neutralized with hydrochloride acid (1M) until pH = 3. The solution was extracted by CHCl₃, washed by water, brine, dried with MgSO₄, filtered and

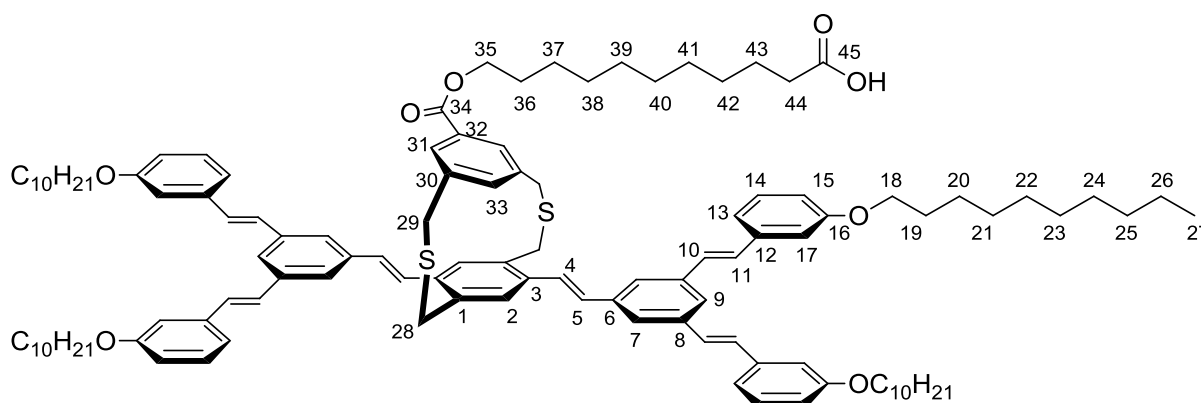
concentrated. The crude was purified by flash chromatography (95:5 PE:EtOAc) to give compound **24** as yellow waxy solid (181mg, 77%).

R_f = 0.57 (85:15 PE:EtOAc)

^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (t, J = 6.2 Hz, 12H, H_{27}), 1.28 (m, 56H, H_{20-26}), 1.84 (m, 8H, H_{19}), 3.48 (s, 4H, H_{28}), 3.84 (d, J = 12.0 Hz, 2H, H_{29}), 4.02 (t, J = 6.0 Hz, 8H, H_{18}), 4.23 (d, J = 12.0 Hz, 2H, H_{29}), 6.03 (s, 1H, H_{33}), 6.85 (m, 6H, H_5 , H_{15}), 7.22 (m, 16H, H_{10} , H_{11} , H_{13} , H_{17}), 7.35 (m, 4H, H_{14}), 7.49 (d, J = 16.0 Hz, H_4), 7.54 (m, 8H, H_2 , H_7 , H_9) 7.81 (s, 2H, H_{31})

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.2 (C_{27}), 22.7/26.1/29.4/29.5/29.7/31.9 (C_{19-26}), 68.1 (C_{18}), 112.3/114.1/119.3/123.9/124.4/125.2/128.0/128.5/129.3/129.5/129.7/130.2 (C_2 , C_4 , C_5 , C_7 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{13-15} , C_{31-33}), 134.8/135.5/137.9/138.0/138.6/139.7 (C_1 , C_3 , C_6 , C_8 , C_{12} , C_{30}), 159.5 (C_{16}), 171.3 (C_{34})

TJ1 / 1737.09 g.mol⁻¹



A mixture of compound **24** (76mg, 49 μ mol, 1eq), 11-bromoundecanoic acid (13mg, 49 μ mol, 1eq) and K_2CO_3 (28mg, 203 μ mol, 4.1eq) in DMF (9mL) was refluxed for 48h. After cooling to room temperature, all the solvents were removed under vacuum then 5mL of water was added and the mixture was neutralized with hydrochloride acid (1M) until pH = 3. The solution was extracted by CH_3Cl , washed by water, brine, dried with MgSO_4 , filtered and concentrated. The crude was purified by flash chromatography (95:5 Pentane:EtOAc) to give compound **TJ1** as yellow waxy solid (13mg, 15%).

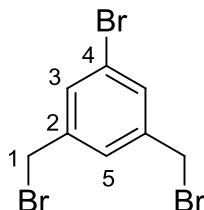
R_f = 0.14 (85:15 PE:EtOAc)

^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (t, J = 6.2 Hz, 12H, H_{27}), 1.28 (m, 70H, H_{20-26} , H_{37-43}), 1.84 (m, 10H, H_{19} , H_{36}), 2.30 (t, J = 6,2 Hz, 2H, H_{44}), 3.48 (s, 4H, H_{28}), 3.84 (d, J = 12.0 Hz, 2H, H_{29}), 4.02 (t, J = 6.0 Hz, 10H, H_{18} , H_{35}), 4.23 (d, J = 12.0 Hz, 2H, H_{29}), 6.03 (s, 1H, H_{33}), 6.85 (m, 6H, H_5 , H_{15}), 7.22 (m, 16H, H_{10} , H_{11} , H_{13} , H_{17}), 7.35 (m, 4H, H_{14}), 7.49 (d, J = 16.0 Hz, H_4), 7.54 (m, 8H, H_2 , H_7 , H_9) 7.81 (s, 2H, H_{31})

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.3 (C_{27}), 22.8/26.3/29.4/29.8/32.1 (C_{19-26} , C_{36-43}), 34,0 (C_{44}), 52.2 (C_{35}), 68.1 (C_{18}), 64,8 (C_{35}), 112.6/114.2/119.3/124.1/124.4/125.3/128.6/

129.4/129.7/130.2/130.7 (C₂, C₄, C₅, C₇, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₃₋₁₅, C₃₁₋₃₃), 135.0/135.7/138.1/138.7/139.9 (C₁, C₃, C₆, C₈, C₁₂, C₃₀), 159.7 (C₁₆), 165.9 (C₃₄), 178.4 (C₄₅)

26 / 339.81 g.mol⁻¹



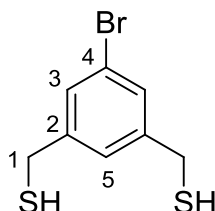
A mixture of 1-bromo-3,5-dimethylbenzene (18.500g, 100mmol, 1eq), NBS (39.200g, 220mmol, 2.2eq), AIBN (500mg) in CH₃CN (250mL) was stirred at reflux overnight. After cooling the solvent was removed under vacuum. The crude material was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. Purification by EtOH recrystallization gave **26** as white crystals (17.910g, 53%).

R_f = 0.28 (PE)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 4.41 (s, 4H, H₁), 7.34 (s, 1H, H₅), 7.47 (s, 2H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 32.9 (C₁), 121.7 (C₄), 129.9 (C₅), 134.0 (C₃), 140.5 (C₂)

27 / 247.93 g.mol⁻¹



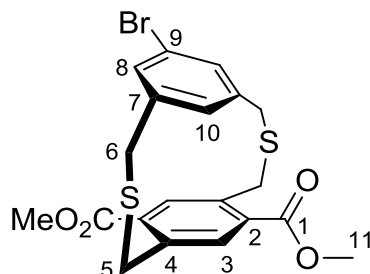
To a suspension of compound **26** (17.910, 52.7mmol, 1eq) in EtOH (200mL) was added thiourea (8.393g, 110.4mmol, 2.1eq). The reaction mixture was refluxed overnight, then EtOH was removed under reduced pressure, and remaining crude intermediate was obtained. A solution of KOH (6.184g, 110.4mmol, 2.1 eq) in 200mL of water was added and the mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, diluted HCl (1M) was added to neutralize the solution to pH = 1. The aqueous solution was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude was purified by flash chromatography (9:1 PE:CH₂Cl₂) to afford **27** as a colorless oil (10.650g, 81%).

R_f = 0.16 (PE)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1.78 (t, J = 7.7 Hz, 2H, SH), 3.68 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H₁), 7.21 (s, 1H, H₅), 7.36 (s, 2H, H₃)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 28.46 (C_1), 122.78 (C_4), 126.66 (C_5), 129.97 (C_3), 143.75 (C_2)

P2 / 465.9908 g.mol $^{-1}$



Cyclization reaction procedure, starting with compound **20** and compound **27**. The crude was purified by flash chromatography (1:1 PE: CH_2Cl_2) to give **P2** as a white solid (1.371g, 59%).

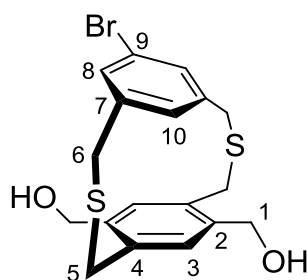
R_f = 0.35 (1:1 PE: CH_2Cl_2)

^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 3.48 (q, J = 15.4 Hz, 4H, H_5), 3.66 (d, J = 13.2 Hz, 2H, H_6), 3.94 (s, 6H, H_{11}), 4.73 (d, J = 13.2 Hz, 2H, H_6), 5.71 (s, 1H, H_{10}), 7.15 (s, 2H, H_8), 7.45 (s, 2H, H_3)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 34.58 (C_5), 34.94 (C_6), 52.78 (C_{11}), 122.64 (C_9), 124.99 (C_3), 130.40 (C_{10}), 132.54 (C_8), 133.39 (C_2), 139.52 (C_7), 151.94 (C_4), 166.82 (C_1)

Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}$: C, 51.39; H, 4.10; O, 13.69; S, 13.72; Br, 17.10 **found :** C, 51.66; H, 4.28; O, 13.56; S, 13.57

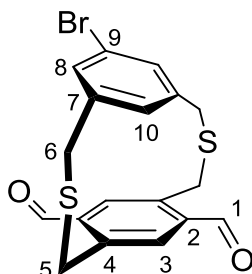
P3 / 410.0010 g.mol $^{-1}$



To a three-necked flask filled with argon was added compound **P2** (466mg, 1mmol), cooled to 0°C with ice bath, dry toluene (15mL) and DIBAL-H in toluene (1.2 M, 3.5mL, 4.2eq) were added. The reaction mixture was stirred at 0°C for 2h, then at room temperature over night ; then ice was added to quench the excess DIBAL-H at 0°C and diluted chloride acid was added slowly until pH = 7. The mixture was refluxed with THF, then filtered, the solid residue was refluxed with THF and filtered for another 3 times:

combined solution was evaporated under reduced pressure to afford **P3** as a crude white solid (390 mg) and use without further purification.

34 / 405.9697 g.mol⁻¹



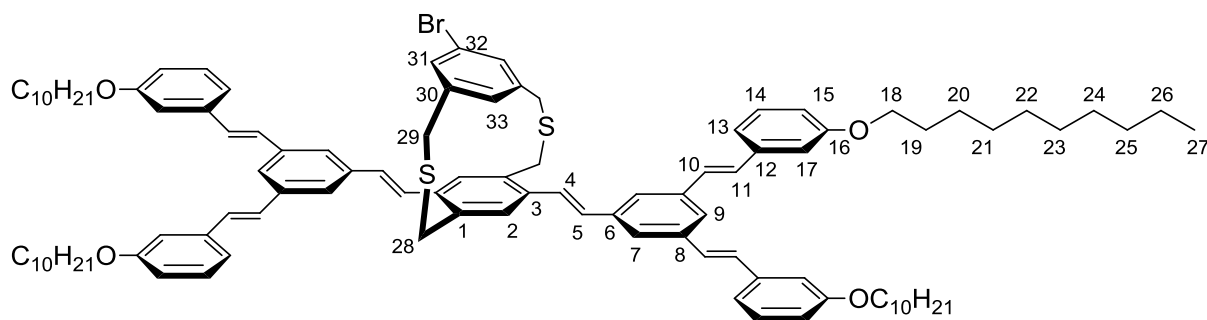
To a suspension of compound **P3** (crude without purification) in THF (60mL) was added PCC (689mg, 3.2mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h and then the dark brown mixture was filtered through celite, washed by CH₂Cl₂ several times: combined solution was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography (4:1 PE:CH₂Cl₂) to provide compound **P4** as yellow green solid (178mg, 44%).

R_f = 0.29 (8:2 PE:EtOAc)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 3.50 (s, 4H, H₅), 3.91 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H, H₆), 4.74 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H, H₆), 5.64 (s, 1H, H₁₀), 7.19 (s, 2H, H₈), 7.39 (s, 2H, H₃), 10.16 (s, 2H, H₁)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 31.4 (C₅), 33.6 (C₆), 121.1 (C₉), 125.2 (C₃), 129.5 (C₁₀), 133.2 (C₈), 136.0 (C₇), 140.6 (C₂), 142.6 (C₄), 191.7 (C₁)

28 / 1586.8672 g.mol⁻¹



Wittig Horner reaction procedure, starting with phosphonate **Clip-C₁₀** and aldehyde **P4**. Purification by flash chromatography (7:3 EP:CH₂Cl₂) gave **28** as a yellow waxy solid (194mg, 35%).

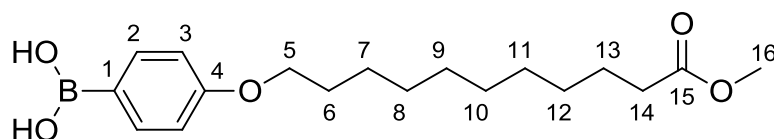
R_f = 0.29 (7:3 EP:CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, *J* = 5.6 Hz, 12H, H₂₇), 1.28-1.50 (m, 56H, H₂₀₋₂₆), 1.77-1.91 (m, 8H, H₁₉), 3.53 (s, 4H, H₂₈), 3.90 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H, H₂₉), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz,

8H, H₁₈), 4.30 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H, H₂₉), 5.80 (s, 1H, H₃₃), 6.85 (m, 6H, H₅, H₁₅), 7.22 (m, 16H, H₁₀, H₁₁, H₁₃, H₁₇), 7.35 (m, 4H, H₁₄), 7.49 (d, $J = 16.0$ Hz, H₄), 7.54 (m, 8H, H₂, H₇, H₉), 7.81 (s, 2H, H₃₁)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 14.3 (C₂₇), 22.8/26.2/29.5/29.6/29.7/29.8/34.1 (C₁₉₋₂₆), 68.2 (C₁₈), 112.6/114.2/119.4/122.3/124.5/125.6/128.4/129.7/129.5/129.8/130.2/130.7/133.7/135.1 (C₂, C₄, C₅, C₇, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₃₋₁₅, C₃₁₋₃₃), 135.9/137.6/138.2/139.5/138.7/141.7 (C₁, C₃, C₆, C₈, C₁₂, C₃₀), 159.7 (C₁₆)

29 / 336.2108 g.mol⁻¹



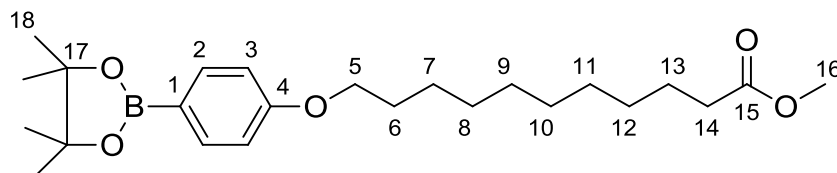
A mixture of 4-hydroxyphenyl boronic acid (276mg, 2mmol, 1eq), compound **8** (556mg, 2mmol, 1eq) and K₂CO₃ (414mg, 3mmol, 1.5eq) in dry DMF (5mL) was refluxed overnight. The resulting mixture was cooled down to room temperature and neutralized by diluted HCl (1M) to pH = 3. The resulting mixture was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine, dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography (99:1 CH₂Cl₂:EtOAc) to give **29** as a white solid (167mg, 25%).

R_f = 0.26 (99:1 CH₂Cl₂:EtOAc)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 1.29 (s, 12H, H₇₋₁₂), 1.62 (m, 2H, H₁₃), 1.74 (m, 2H, H₆), 2.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H₁₄), 3.67 (s, 3H, H₁₆), 3.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H₅), 6.76 (s, 4H, H₂₋₃)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 25.0/26.1/29.2/29.4/29.4/29.5 (C₆₋₁₃), 34.2 (C₁₄), 51.7 (C₁₆), 68.9 (C₅), 115.8 (C₁), 116.1 (C₃), 150.0 (C₂), 153.0 (C₄), 175.1 (C₁₅)

30 / 418.2891 g.mol⁻¹



A mixture of 4-hydroxyphenyl boronic acid pinacol ester (2.200g, 10mmol, 1eq), compound **8** (2.780g, 10mmol, 1eq) and K₂CO₃ (2.070g, 15mmol, 1.5eq) in dry DMF (20mL) was refluxed overnight. The resulting mixture was cooled down to room temperature and then extracted with CH₂Cl₂, washed with brine, dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography (CH₂Cl₂) to give **30** as a white solid (3.632g, 87%).

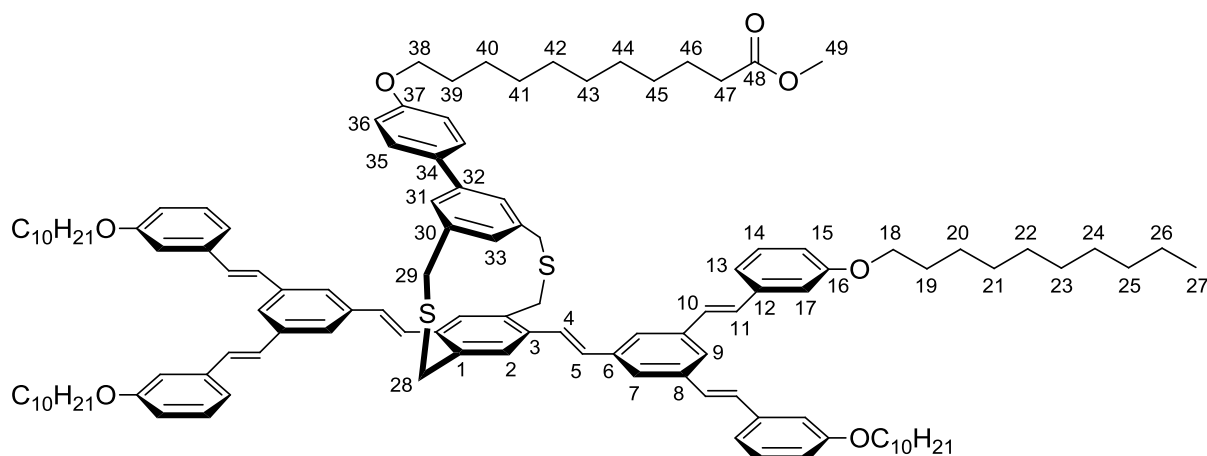
R_f = 0.47 (CH₂Cl₂)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ : 1.30 (s, 12H, H_{18}), 1.33 (s, 12H, H_{7-12}), 1.62 (quin, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H, H_{13}), 1.77 (quin, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H, H_6), 2.30 (t, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H, H_{14}), 3.66 (s, 3H, H_{16}), 3.97 (t, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H, H_5), 6.88 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H, H_2), 7.73 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H, H_3)

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 25.0 (C_{18}), 25.1/26.2/29.3/29.4/29.5/29.6 (C_{6-13}), 34.3 (C_{14}), 51.6 (C_{16}), 68.0 (C_5), 83.7 (C_{17}), 114.0 (C_3), 136.6 (C_2), 161.9 (C_4), 174.5 (C_{15})

Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{BO}_5$: C, 68.90; H, 9.40; O, 19.12; B, 2.58 **found :** C, 69.13; H, 9.66

TJ2 / 1799.1449 g.mol⁻¹



Suzuki reaction procedure, starting with compound **28** and compound **30** in Toluene/EtOH/ H_2O . Purification by flash chromatography (1:1 EP: CH_2Cl_2) gave **TJ2** as a yellow waxy solid (82mg, 46%).

$R_f = 0.44$ (1:1 EP: CH_2Cl_2)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (t, $J = 6.2\text{ Hz}$, 12H, H_{27}), 1.28 (m, 70H, H_{20-26} , H_{40-46}), 1.84 (m, 10H, H_{19} , H_{39}), 2.31 (t, $J = 6.2\text{ Hz}$, 2H, H_{47}), 3.48 (s, 4H, H_{28}), 3.67 (s, 3H, H_{49}), 3.84 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 2H, H_{29}), 3.95 (t, $J = 6.0\text{ Hz}$, 2H, H_{38}), 4.02 (t, $J = 6.0\text{ Hz}$, 8H, H_{18}), 4.23 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 2H, H_{29}), 5.83 (s, 1H, H_{33}), 6.85 (m, 6H, H_5 , H_{15}), 7.22 (m, 16H, H_{10} , H_{11} , H_{13} , H_{17}), 7.35 (m, 4H, H_{14}), 7.49 (d, $J = 16.0\text{ Hz}$, H_4), 7.54 (m, 8H, H_2 , H_7 , H_9) 7.81 (s, 2H, H_{31})

^{13}C NMR (200MHz, CDCl_3) δ : 14.3 (C_{27}), 22.8/26.2/26.3/29.3/29.4/29.4/29.5/29.5/29.6/29.6/29.7/29.8 (C_{19-26} , C_{39-46}), 32.1(C_{28}), 34.3 (C_{29}), 51.5 (C_{49}), 68.0 (C_{38}), 68.2 (C_{18}), 112.6 (C_{15}), 114.3 (C_{17}), 114.5 (C_{36}), 114.7/119.4/120.6/123.9/124.6/125.7/128.3/128.6/129.5/129.8/ 130.1 (C_{1-14} , 30-31, 33, 35-36), 138.1 (C_{34}), 138.7 (C_{32}), 159.3 (C_{37}), 159.7 (C_{16}), 174.4 (C_{48})

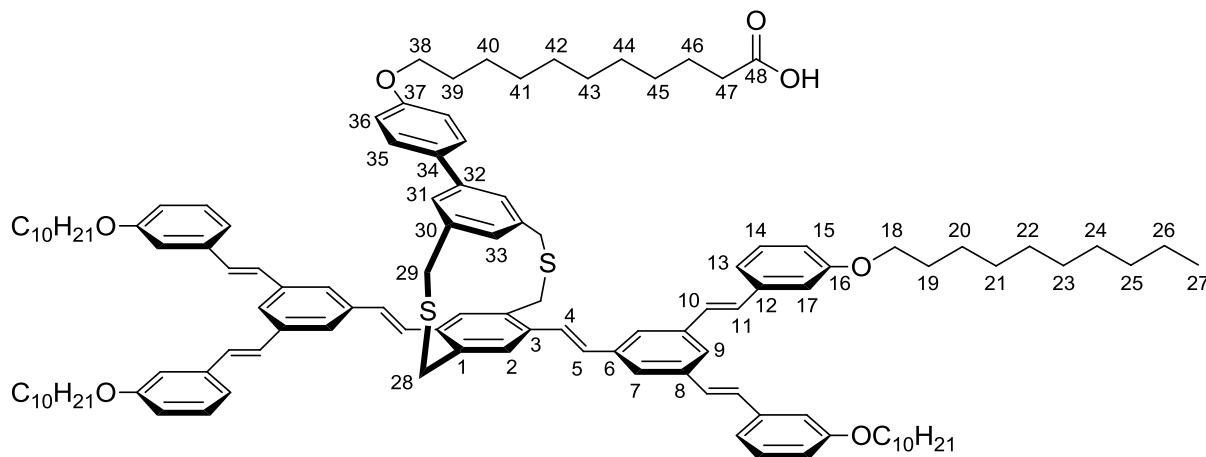
UV maximum absorption in CH_3Cl at 20°C $\lambda_{\text{abs}} = 314\text{ nm}$

UV molar absorption coefficient at 324nm $\epsilon = 123575\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Fluorescence spectroscopy emission in CH_3Cl at 20°C $\lambda_{\text{em}} = 422\text{ nm}$, excitation $\lambda_{\text{exc}} = 314\text{ nm}$

Anal. calcd for C₁₂₂H₁₅₈O₇S₂ : C, 81.37; H, 8.84; O, 6.22; S, 3.56 **found :** C, 78.49; H, 8.82; O, 7.57; S, 3.21

TJ3 / 1785.1292 g.mol⁻¹



A solution of compound **TJ2** (50mg, 0.028mmol) and potassium hydroxide (15mg, 0.268mmol, 10eq) in dioxane (3.0mL) and water (1.5mL) was refluxed for 24 h. After cooling to room temperature, all the solvents were removed under vacuum, then 10.0mL water was added and the mixture was neutralized with hydrochloride acid (1M) until pH = 3. The solution was extracted by CH₂Cl₂ 200 mL, washed by water, brine, dried with MgSO₄, filtered and concentrated. The crude was purified by flash chromatography (1:2 PE:CH₂Cl₂) to give compound **TJ3** as yellow waxy solid (33mg, 66%).

R_f = 0.20 (1:2 PE:CH₂Cl₂)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, *J* = 6.2 Hz, 12H, H₂₇), 1.28 (m, 70H, H₂₀₋₂₆, H₄₀₋₄₆), 1.84 (m, 10H, H₁₉, H₃₉), 2.31 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, H₄₇), 3.48 (s, 4H, H₂₈), 3.84 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H, H₂₉), 3.95 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₃₈), 4.02 (t, *J* = 6.0 Hz, 8H, H₁₈), 4.23 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H, H₂₉), 5.83 (s, 1H, H₃₃), 6.85 (m, 6H, H₅, H₁₅), 7.22 (m, 16H, H₁₀, H₁₁, H₁₃, H₁₇), 7.35 (m, 4H, H₁₄), 7.49 (d, *J* = 16.0 Hz, H₄), 7.54 (m, 8H, H₂, H₇, H₉) 7.81 (s, 2H, H₃₁)

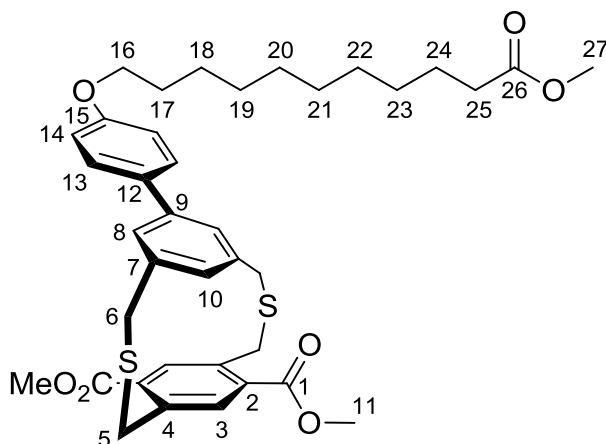
¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 14.3 (C₂₇), 22.8/26.2/26.3/29.3/29.4/29.4/29.5/29.5/29.6/29.6/29.7/29.8 (C₁₉₋₂₆, C₃₉₋₄₆), 32.1 (C₂₈), 34.3 (C₂₉), 68.0 (C₃₈), 68.2 (C₁₈), 112.6 (C₁₅), 114.3 (C₁₇), 114.5 (C₃₆), 114.7/119.4/120.6/123.9/124.6/125.7/128.3/128.6/129.5/129.8/130.1 (C₁₋₁₄, 30-31, 33, 35), 138.1 (C₃₄), 138.7 (C₃₂), 159.3 (C₃₇), 159.7 (C₁₆), 178.4 (C₄₈)

UV maximum absorption in CH₃Cl at 20°C λ_{abs} = 314 nm

UV molar absorption coefficient at 324nm ε = 120812 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Fluorescence spectroscopy emission in CH₃Cl at 20°C λ_{em} = 422 nm, excitation λ_{exc} = 314 nm

3.6. Diacid molecules synthesis

32 / 678.2685 g.mol⁻¹

Suzuki reaction procedure, starting with compound **P2** and compound **30** in Toluene/EtOH/H₂O. Purification by flash chromatography (9:1 PE/EtOAc) gave **32** as a colorless oil (65mg, 48%).

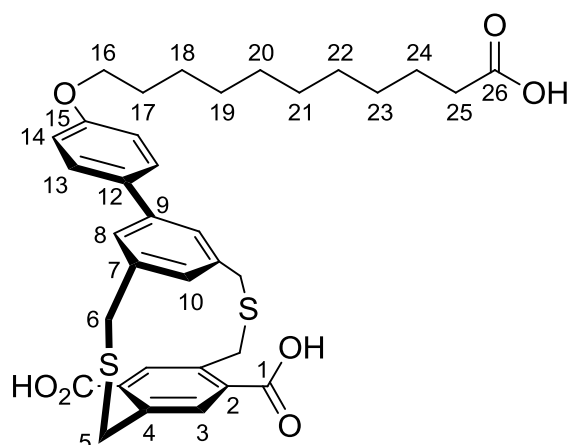
R_f = 0.36 (8:2 PE/EtOAc)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 1.30 (m, 10H, H₁₉₋₂₃), 1.47 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₈), 1.61 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₄), 1.79 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₇), 2.29 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₅), 3.57 (q, *J* = 13.2Hz, 4H, H₅), 3.65 (s, 3H, H₂₇), 3.69 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₆), 3.69 (s, 6H, H₁₁), 3.98 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₆), 4.74 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₆), 5.73 (s, 1H, H₁₀), 6.94 (d, *J* = 9.0Hz, 2H, H₁₃), 7.21 (s, 2H, H₈), 7.44 (s, 2H, H₃), 7.48 (d, *J* = 10.5Hz, 2H, H₁₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 25.0/29.2/29.3/29.4/29.4/29.4/29.5 (C₁₇₋₂₄), 34.2 (C₂₅), 34.6 (C₅), 35.5 (C₆), 51.5 (C₂₇), 52.3 (C₁₁), 68.2 (C₁₆), 114.7 (C₁₄), 124.7 (C₈), 125.6 (C₃), 128.0 (C₁₃), 132.2 (C₁₂), 133.2 (C₂), 133.4 (C₁₀), 139.6 (C₇), 140.0 (C₄), 140.9 (C₉), 158.8 (C₁₅), 166.7 (C₁), 174.3 (C₂₆)

Anal. calcd for C₃₈H₄₆O₇S₂: C, 67.23; H, 6.83; O, 16.50; S, 9.45; **found:** C, 66.45; H, 7.37; O, 15.15; S, 8.49

MS m/z: [M+Na]⁺ calcd: 701.25772; **found:** 701.25789

DA1 / 636.2215 g.mol⁻¹

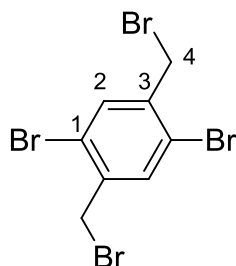
To a solution of compound **32** (88mg, 0.130mmol) in THF (3.0mL) was added solution of KOH (100mg, 1.786mmol, 13eq) in water (1.5mL). The mixture was stirred at room temperature under argon atmosphere for 9 days, and then all the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in water and the pH was adjusted till pH = 1 with HCl 6M. The reaction mixture was stirred at room temperature during 2h. The resulting mixture was filtered, the precipitate was washed with water and then dried over high vacuum to afford **DA1** as a white solid (58mg, 70%).

¹H NMR (200MHz, DMSO-D₆) δ: 1.27 (m, 12H, H₁₉₋₂₄), 1.46 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₈), 1.73 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₇), 2.19 (t, t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₅), 3.57 (q, *J* = 13.2Hz, 4H, H₅), 3.80 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₆), 3.99 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₁₆), 4.61 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₆), 5.60 (s, 1H, H₁₀), 6.97 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H₁₃), 7.06 (s, 2H, H₈), 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H₁₄), 7.52 (s, 2H, H₃)

¹³C NMR (200MHz, DMSO-D₆) δ: 24.3/25.5/28.5/28.7/28.8/28.8/28.9 (C₁₇₋₂₄), 33.6 (C₅), 33.6 (C₆), 34.1 (C₂₅), 67.5 (C₁₆), 114.6 (C₁₄), 124.4 (C₈), 125.1 (C₃), 127.8 (C₁₃), 133.0 (C₁₂), 133.1 (C₁₀), 133.1 (C₂), 138.6 (C₇), 140.0 (C₄), 140.2 (C₉), 158.0 (C₁₅), 167.8 (C₁), 174.5 (C₂₆)

Anal. calcd for C₃₅H₄₀O₇S₂ : C, 66.01; H, 6.33; O, 17.59; S, 10.07; **found :** C, 65.40; H, 6.38; S, 9.85

MS m/z : [M+Na]⁺ calcd : 659.21077; **found :** 659.21028

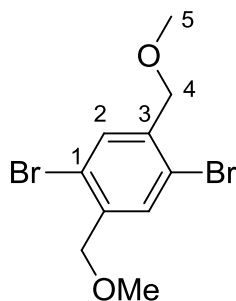
33 / 417.72 g.mol⁻¹

A mixture of 1,4-dibromo- *p*-xylene (13.200g, 50mmol, 1eq), NBS (19.578g, 110mmol, 2.2eq), AIBN (500mg) in CH₃CN (150mL) was stirred at reflux overnight. After cooling the solvent was removed under vacuum. The crude material was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. Purification by recrystallization from EtOH gave **33** as a white solid (13.407g, 62%).

R_f = 0.60 (PE:CH₂Cl₂ 7:3)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 4.51 (s, 4H, H₄), 7.83 (s, 2H, H₂)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 31.6 (C₄), 123.4 (C₁), 135.5 (C₂), 139.1 (C₃)

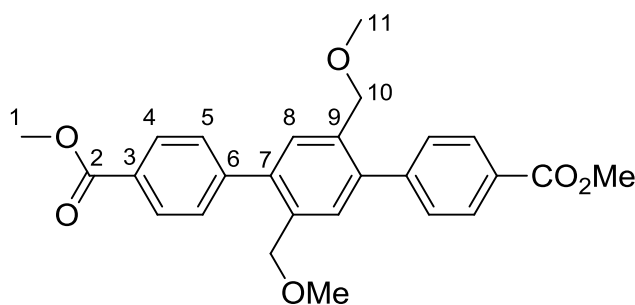
34 / 321.92 g.mol⁻¹

To a solution of sodium (618mg, 26,870mmol, 3.8eq) in dry MeOH (60mL) at 0°C under argon atmosphere was added dropwise a solution of compound **33** (3.000g, 7.113mmol, 1eq) in dry CH₂Cl₂ (90mL). The resulting mixture was stirred at 50°C overnight. After cooling the reaction was quenched by the slow addition of ice. Then the solvents were removed and the crude material was extracted with Et₂O, washed with brine and the combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to yield the pure product **34** as a white solid (1.958, 85%).

R_f = 0.55 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 3.47 (s, 6H, H₅), 4.47 (s, 4H, H₄), 7.63 (s, 2H, H₂)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 58.9 (C₅), 74.5 (C₄), 121.3 (C₁), 134.3 (C₂), 136.4 (C₃)

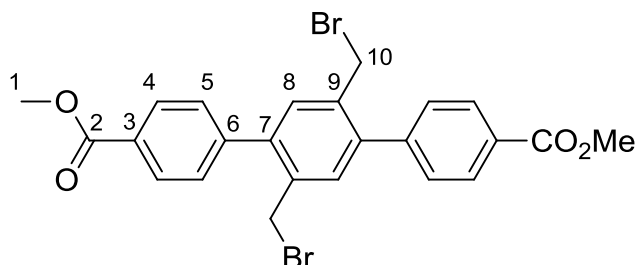
35 / 434.17 g.mol⁻¹

Suzuki reaction procedure, starting with compound **34** and 4-Methoxycarbonylphenylboronic acid pinacol ester in THF/H₂O. Purification by flash chromatography (1:1 PE:CH₂Cl₂) gave **35** as a white solid (1.450g, 96%).

R_f = 0.59 (PE:CH₂Cl₂ 1:1)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 3.34 (s, 6H, H₁₁), 3.95 (s, 6H, H₁), 4.33 (s, 4H, H₁₀), 7.48 (s, 2H, H₈), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H₅), 8.11 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 52.3 (C₁), 58.5 (C₁₁), 72.2 (C₁₀), 129.2 (C₃), 129.4 (C₄), 129.6 (C₅), 131.0 (C₈), 135.1 (C₇), 140.6 (C₉), 145.1 (C₆), 167.1 (C₂)

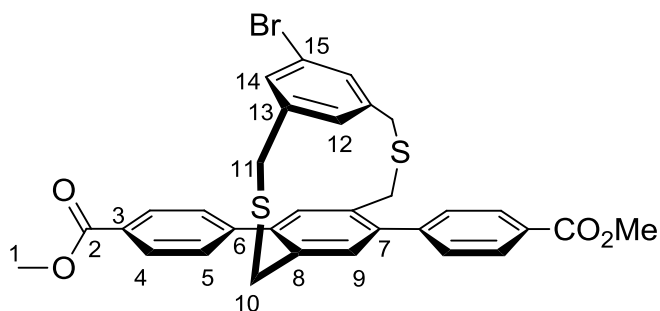
36 / 529.9728 g.mol⁻¹

To a solution of compound **35** (437mg, 1mmol, 1eq) in dry CH₂Cl₂ (20mL) under argon atmosphere was added a solution of boron tribromide in CH₂Cl₂ (1M, 2.25mL, 2.25mmol, 2.25eq). The reaction mixture was stirred for 2h at room temperature. The reaction was quenched by the slow addition of water and the resulting mixture was extracted with CH₂Cl₂, washed with water, brine, dried over MgSO₄, filtered and concentrated. Recrystallization from MeOH gave **36** as a white solid (498mg, 94%).

R_f = 0.55 (PE:CH₂Cl₂ 1:4)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 3.97 (s, 6H, H₁), 4.42 (s, 4H, H₁₀), 7.44 (s, 2H, H₈), 7.58 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₅), 8.16 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ : 30.8 (C₁₀), 52.4 (C₁), 129.2 (C₄), 129.9 (C₃), 130.0 (C₅), 132.9 (C₈), 135.9 (C₇), 141.4 (C₉), 143.9 (C₆), 166.9 (C₂)

P5 / 618.0534 g.mol⁻¹

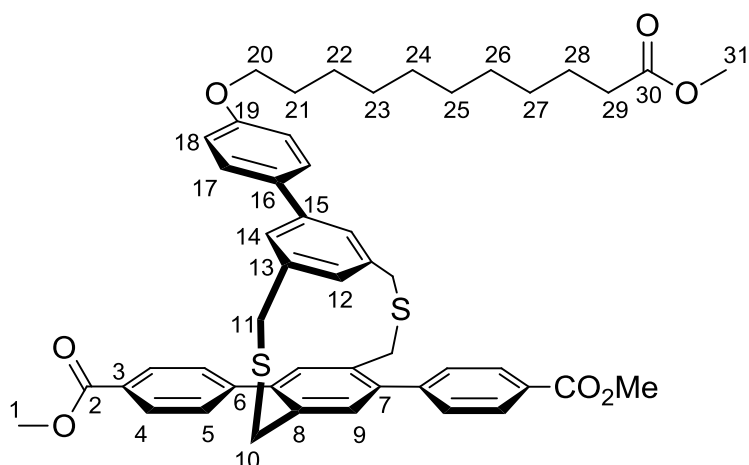
Cyclization reaction procedure, starting with compound **27** and compound **36**. Purification by flash chromatography (PE:CH₂Cl₂ 1:1) gave **P5** as a white solid (360mg, 58%).

R_f = 0.53 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 3.40 (q, *J* = 15.2 Hz, 4H, H₁₀), 3.79 (d, *J* = 13.8 Hz, 2H, H₁₁), 3.97 (s, 3H, H₁), 4.15 (d, *J* = 13.7 Hz, 2H, H₁₁), 5.90 (s, 1H, H₁₂), 7.10 (s, 2H, H₉), 7.22 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₅), 7.26 (s, 2H, H₁₄), 8.13 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 35.2 (C₁₀), 35.2 (C₁₁), 52.4 (C₁), 122.7 (C₁₅), 125.0 (C₄), 129.4 (C₃), 129.5 (C₅), 130.0 (C₉), 130.6 (C₁₂), 132.9 (C₁₄), 135.6 (C₇), 140.8 (C₈), 142.5 (C₁₃), 144.7 (C₆), 167.0 (C₂)

Anal. calcd for C₃₂H₂₇O₄S₂Br : C, 62.03; H, 4.39; O, 10.33; S, 10.35; Br, 12.90; **found :** C, 62.02; H, 4.50; O, 10.10; S, 10.06

37 / 830.3311 g.mol⁻¹

Suzuki reaction procedure, starting with compound **30** and compound **P5** in Toluene/EtOH/H₂O. Purification by flash chromatography (1:2 PE:CH₂Cl₂) gave **37** as a white solid (98mg, 59%).

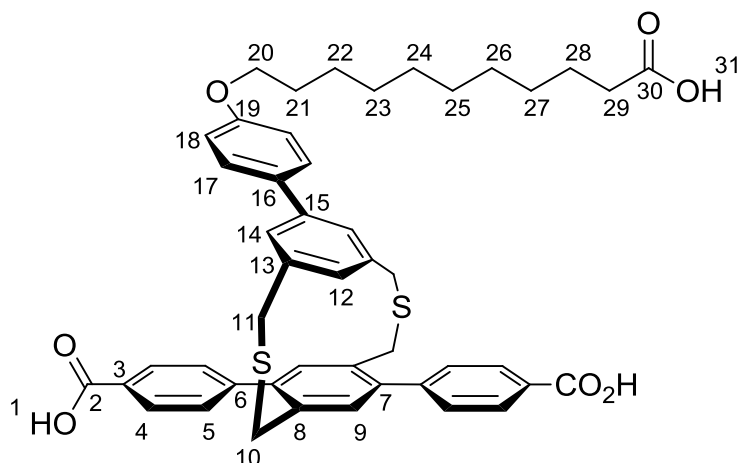
R_f = 0.76 (CH₂Cl₂)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 1.32 (m, 12H, H₂₂₋₂₇), 1.63 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₈), 1.84 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₁), 2.31 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₉), 3.50 (q, *J* = 13.2Hz, 4H, H₁₀), 3.66 (s, 3H, H₃₁), 3.80 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₁₁), 3.95 (s, 6H, H₁), 4.03 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₀), 4.16 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₁₁), 5.88 (s, 1H, H₁₂), 7.02 (d, *J* = 8.8Hz, 2H, H₁₇), 7.13 (s, 2H, H₉), 7.21 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H₅), 7.24 (s, 2H, H₁₄), 7.52 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H₁₈), 8.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H₄)

¹³C NMR (200MHz, CDCl₃) δ: 25.0/26.2/29.2/29.3/29.4/29.5/29.5/29.6 (C₂₁₋₂₈), 34.2 (C₂₉), 35.3 (C₁₀), 35.7 (C₁₁), 51.5 (C₃₁), 52.3 (C₁), 68.2 (C₂₀), 115.0 (C₁₈), 124.7 (C₁₄), 125.8 (C₉), 128.1 (C₁₇), 129.1 (C₄), 129.4 (C₃), 129.8 (C₅), 132.9 (C₁₆), 133.0 (C₁₂), 135.6 (C₇), 140.7 (C₈), 140.7 (C₁₅), 141.2 (C₁₃), 144.9 (C₆), 159.0 (C₁₉), 166.9 (C₂), 174.4 (C₃₀)

Anal. calcd for C₅₀H₅₄O₇S₂ : C, 72.26; H, 6.55; O, 13.48; S, 7.72; **found :** C, 71.57; H, 6.59; O, 13.39; S, 7.38

MS m/z : [M+Na]⁺ calcd : 853.32032; **found :** 853.32021

DA2 / 788.2841 g.mol⁻¹

To a solution of compound **37** (60mg, 0.072mmol) in THF (2.0mL) was added solution of KOH (100mg, 1.786mmol) in water (1.0mL). The mixture was stirred at room temperature under argon atmosphere for 7 days, and then all the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in water and the pH was adjusted till pH = 1 with HCl 6M. The reaction mixture was stirred at room temperature during 2h. The resulting mixture was filtered, the precipitate was washed with water and then dried over high vacuum to afford **DA2** as a white solid (54mg, 95%).

¹H NMR (200MHz, DMSO-D₆) δ: 1.28 (m, 12H, H₂₂₋₂₇), 1.49 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₈), 1.76 (quint, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₁), 2.19 (t, *J* = 7.5Hz, 2H, H₂₉), 3.60 (q, *J* = 13.2Hz, 4H, H₁₀), 3.80 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₁₁), 3.99 (t, *J* = 6.4Hz, 2H, H₂₀), 4.16 (d, *J* = 13.2Hz, 2H, H₁₁), 5.86 (s, 1H, H₁₂), 7.06 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H₁₇), 7.11 (s, 2H, H₉), 7.28 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H₅), 7.33 (s, 2H, H₁₄), 7.54 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H₁₈), 7.89 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H₄), 12.58 (m, 3H, H₁, H₃₁)

¹³C NMR (200MHz, DMSO-D₆) δ: 25.0/26.2/29.2/29.3/29.4/29.5/29.5/29.6 (C₂₁₋₂₈), 30.7 (C₂₉), 35.3 (C₁₀), 35.7 (C₁₁), 67.0 (C₂₀), 114.9 (C₁₈), 124.7 (C₁₄), 125.8 (C₉), 128.1 (C₁₇), 129.1 (C₄), 129.4 (C₃), 129.8 (C₅), 132.9 (C₁₆), 133.0 (C₁₂), 135.6 (C₇), 140.7 (C₈), 140.7 (C₁₅), 141.2 (C₁₃), 144.5 (C₆), 159.0 (C₁₉), 169.3 (C₂), 178.4 (C₃₀)

Anal. calcd for C₄₇H₄₈O₇S₂ : C, 71.55; H, 6.13; O, 14.19; S, 8.13; **found :** C, 70.67; H, 6.73; S, 7.19

MS m/z : [M-H]⁻ calcd : 787.27687; **found :** 787.27431

Bibliographie

- (1) Ito, T.; Okazaki, S. Pushing the Limits of Lithography. *Nature* **2000**, *406*, 1027–1031.
- (2) Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K. Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces. *Nature* **2005**, *437*, 671–679.
- (3) De Feyter, S.; De Schryver, F. C. Two-Dimensional Supramolecular Self-Assembly Probed by Scanning Tunneling Microscopy. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 139–150.
- (4) Kudernac, T.; Lei, S.; Elemans, J. A. A. W.; De Feyter, S. Two-Dimensional Supramolecular Self-Assembly: Nanoporous Networks on Surfaces. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 402–421.
- (5) Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J. Selectivity of Single-Molecule Dynamics in 2D Molecular Sieves. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2954–2957.
- (6) Colas, A. Conception, Synthèse et Caractérisation de Tectons Janus Photoisomérisables Aptés à L'auto-Assemblage Sur HOPG: Vers Le Développement de Trappes Optiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2013.
- (7) Bocheux, A. Maitrise Des Processus Optoélectroniques D'architectures Moléculaires Π -Conjugées: Auto-Assemblages et Sonde Locale. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2011.
- (8) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry. *Science* **1993**, *260*, 1762–1763.
- (9) Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 1009–1112.
- (10) Pedersen, C. J. The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 1021–1027.
- (11) Wang, Q. H.; Hersam, M. C. Room-Temperature Molecular-Resolution Characterization of Self-Assembled Organic Monolayers on Epitaxial Graphene. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 206–211.
- (12) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Supramolecular Spin Valves. *Nature Materials* **2011**, *10*, 502–506.
- (13) Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **1982**, *49*, 57.
- (14) Zhang, Z.; Lagally, M. G. Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science* **1997**, *276*, 377–383.
- (15) Zhang, X.-M.; Zeng, Q.-D.; Wang, C. Reversible Phase Transformation at the Solid-Liquid Interface: STM Reveals. *Chemistry - An Asian Journal* **2013**, *8*, 2330–2340.
- (16) Marie, C. Influence Des Paramètres Physiques Sur L'auto-Assemblage Bidimensionnel D'une Série D'hexa-Péri-Hexabenzocoronènes étudiée Par STM à L'interface Liquide-Solide. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2009.
- (17) Mamdough, W.; Uji-i, H.; Ladislaw, J. S.; Dulcey, A. E.; Percec, V.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S. Solvent Controlled Self-Assembly at the Liquid-Solid Interface Revealed by STM. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 317–325.
- (18) Kampschulte, L.; Lackinger, M.; Maier, A.-K.; Kishore, R. S. K.; Griessl, S.; Schmittl, M.; Heckl, W. M. Solvent Induced Polymorphism in Supramolecular 1,3,5-Benzenetribenzoic Acid Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 10829–10836.
- (19) Zha, B.; Miao, X.; Li, Y.; Liu, P.; Miao, K.; Deng, W. Solvent-Dependent Self-Assembly of 4,7-Dibromo-5,6-bis(octyloxy)benzo[c][1,2,5] Thiadiazole on

- Graphite Surface by Scanning Tunneling Microscopy. *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 1–7.
- (20) Ciesielski, A.; Szabelski, P. J.; Rzyśko, W.; Cadeddu, A.; Cook, T. R.; Stang, P. J.; Samorì, P. Concentration-Dependent Supramolecular Engineering of Hydrogen-Bonded Nanostructures at Surfaces: Predicting Self-Assembly in 2D. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 6942–6950.
- (21) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D. Substrate-Induced Pairing in 2,3,6,7,10,11-Hexakis-Undecalkoxy-Triphenylene Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 13682–13683.
- (22) Perronet, K.; Charra, F. Influence of Molecular–substrate Interaction on the Self-Assembly of Discotic Liquid Crystals. *Surface Science* **2004**, 551, 213–218.
- (23) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103–1170.
- (24) Claridge, S. A.; Liao, W.-S.; Thomas, J. C.; Zhao, Y.; Cao, H. H.; Cheunkar, S.; Serino, A. C.; Andrews, A. M.; Weiss, P. S. From the Bottom up: Dimensional Control and Characterization in Molecular Monolayers. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2725–2745.
- (25) Jaouen, M. Propriétés Optiques de Monocouches Moléculaires Auto-Assemblées Sur Surfaces Métalliques. Thèse de Doctorat, Paris 11, 2014.
- (26) Kameche, F. Assemblage Dirigé de Nanocristaux Catalytiques et Magnétiques à Base de Platine. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2015.
- (27) Zhang, J. L.; Niu, T. C.; Wee, A. T. S.; Chen, W. Self-Assembly of Binary Molecular Nanostructure Arrays on Graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 12414.
- (28) Bléger, D.; Bocheux, A.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Metgé, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F. An Optimized Alkyl Chain-Based Binding Motif for 2D Self-Assembly: A Comprehensive Crystallographic Approach. *Nanoscale* **2013**, 5, 1452.
- (29) Rosei, F.; Schunack, M.; Naitoh, Y.; Jiang, P.; Gourdon, A.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Joachim, C.; Besenbacher, F. Properties of Large Organic Molecules on Metal Surfaces. *Progress in Surface Science* **2003**, 71, 95–146.
- (30) Chen, Z.; Klyatskaya, S.; Urgel, J. I.; Écija, D.; Fuhr, O.; Auwärter, W.; Barth, J. V.; Ruben, M. Synthesis, Characterization, Monolayer Assembly and 2D Lanthanide Coordination of a Linear Terphenyl-Di(propiolonitrile) Linker on Ag(111). *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, 6, 327–335.
- (31) Zhang, Y.-Q.; Öner, M. A.; Lahoz, I. R.; Cirera, B.; Palma, C.-A.; Castro-Fernández, S.; Míguez-Lago, S.; Cid, M. M.; Barth, J. V.; Alonso-Gómez, J. L.; *et al.* Morphological Self-Assembly of Enantiopure Allenes for Upstanding Chiral Architectures at Interfaces. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15022–15025.
- (32) Afsharimani, N.; Minoia, A.; Volcke, C.; Surin, M.; Lazzaroni, R.; Balandier, J.-Y.; Niebel, C.; Geerts, Y. H.; Nysten, B. Self-Assembly of Alkyl-Substituted Oligothiophenes on MoS₂: A Joint Experimental/Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 21743–21751.
- (33) Lanzilotto, V.; Lovat, G.; Otero, G.; Sanchez, L.; López, M. F.; Méndez, J.; Martín-Gago, J. A.; Bavdek, G.; Floreano, L. Commensurate Growth of Densely Packed PTCDI Islands on the Rutile TiO₂ (110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 12639–12647.
- (34) Javaid, S.; Lebègue, S.; Detlefs, B.; Ibrahim, F.; Djeghloul, F.; Bowen, M.; Boukari, S.; Miyamachi, T.; Arabski, J.; Spor, D.; *et al.* Chemisorption of Manganese

- Phthalocyanine on Cu(001) Surface Promoted by van Der Waals Interactions. *Physical Review B* **2013**, *87*.
- (35) Fischer, S.; Papageorgiou, A. C.; Lloyd, J. A.; Oh, S. C.; Diller, K.; Allegretti, F.; Klappenberger, F.; Seitsonen, A. P.; Reichert, J.; Barth, J. V. Self-Assembly and Chemical Modifications of Bisphenol A on Cu(111): Interplay Between Ordering and Thermally Activated Stepwise Deprotonation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 207–215.
- (36) Gutzler, R.; Cardenas, L.; Lipton-Duffin, J.; Garah, M. El; Dinca, L. E.; Szakacs, C. E.; Fu, C.; Gallagher, M.; Vondráček, M.; Rybachuk, M.; *et al.* Ullmann-Type Coupling of Brominated Tetrathienoanthracene on Copper and Silver. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2660.
- (37) Makoudi, Y.; Baris, B.; Jeannoutot, J.; Palmino, F.; Grandidier, B.; Cherioux, F. Tailored Molecular Design for Supramolecular Network Engineering on a Silicon Surface. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 900–904.
- (38) Järvinen, P.; Hämäläinen, S. K.; Banerjee, K.; Häkkinen, P.; Ijäs, M.; Harju, A.; Liljeroth, P. Molecular Self-Assembly on Graphene on SiO₂ and H-BN Substrates. *Nano Letters* **2013**, *13*, 3199–3204.
- (39) MacLeod, J. M.; Rosei, F. Molecular Self-Assembly on Graphene. *small* **2014**, *10*, 1038–1049.
- (40) Ciesielski, A.; Palma, C.-A.; Bonini, M.; Samorì, P. Towards Supramolecular Engineering of Functional Nanomaterials: Pre-Programming Multi-Component 2D Self-Assembly at Solid-Liquid Interfaces. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3506–3520.
- (41) Fang, Y.; Nguyen, P.; Ivasenko, O.; Aviles, M. P.; Kebede, E.; Askari, M. S.; Ottenwaelder, X.; Ziener, U.; Siri, O.; Cuccia, L. A. Charge-Assisted Hydrogen Bond-Directed Self-Assembly of an Amphiphilic Zwitterionic Quinonemonoimine at the Liquid–solid Interface. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 11255.
- (42) Mu, Z.; Shao, Q.; Ye, J.; Zeng, Z.; Zhao, Y.; Hng, H. H.; Boey, F. Y. C.; Wu, J.; Chen, X. Effect of Intermolecular Dipole–Dipole Interactions on Interfacial Supramolecular Structures of C₃-Symmetric Hexa-*peri*-Hexabenzocoronene Derivatives †. *Langmuir* **2011**, *27*, 1314–1318.
- (43) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. Supramolecular Polymers. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4071–4098.
- (44) Lei, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns: Concentration in Control at the Solid–Liquid Interface. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2964–2968.
- (45) Maletic, M.; Wennemers, H.; McDonald, D. Q.; Breslow, R.; Still, W. C. Selective Binding of the Dipeptides L-Phe-D-Pro and D-Phe-L-Pro to β-Cyclodextrin. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1490–1492.
- (46) Palma, C.-A.; Bonini, M.; Llanes-Pallas, A.; Breiner, T.; Prato, M.; Bonifazi, D.; Samorì, P. Pre-Programmed Bicomponent Porous Networks at the Solid–liquid Interface: The Low Concentration Regime. *Chemical Communications* **2008**, 5289.
- (47) Blunt, M. O.; Russell, J. C.; Gimenez-Lopez, M. del C.; Garrahan, J. P.; Lin, X.; Schröder, M.; Champness, N. R.; Beton, P. H. Random Tiling and Topological Defects in a Two-Dimensional Molecular Network. *Science* **2008**, *322*, 1077.
- (48) Reichert, J.; Marschall, M.; Seufert, K.; Eciija, D.; Auwärter, W.; Arras, E.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Barth, J. V. Competing Interactions in Surface Reticulation with a Prochiral Dicarbonitrile Linker. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 12858–12863.

- (49) Garah, M. E.; Ciesielski, A.; Marets, N.; Bulach, V.; Hosseini, M. W.; Samorì, P. Molecular Tectonics Based Nanopatterning of Interfaces with 2D Metal-organic Frameworks (MOFs). *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12250–12253.
- (50) McConigal, G. C.; Bernhardt, R. H.; Thomson, D. J. Imaging Alkane Layers at the Liquid/graphite Interface with the Scanning Tunneling Microscope. *Applied Physics Letters* **1990**, *57*, 28.
- (51) Hentschke, R.; Schürmann, B. L.; Rabe, J. P. Molecular Dynamics Simulations of Ordered Alkane Chains Physisorbed on Graphite. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6213.
- (52) Marchenko, A.; Xie, Z.-X.; Cousty, J.; Pham Van, L. Structures of Self-Assembled Monolayer of Alkanes Adsorbed on Au(111) Surfaces. *Surface and Interface Analysis* **2000**, *30*, 167–169.
- (53) Cyr, D. M.; Venkataraman, B.; Flynn, G. W. STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface. *Chemistry of materials* **1996**, *8*, 1600–1615.
- (54) Groszek, A. J. Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbon Interfaces. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1970**, *314*, 473–480.
- (55) Szabelski, P.; Rżysko, W.; Pańczyk, T.; Ghijsens, E.; Tahara, K.; Tobe, Y.; De Feyter, S. Self-Assembly of Molecular Tripods in Two Dimensions: Structure and Thermodynamics from Computer Simulations. *RSC Advances* **2013**, *3*, 25159.
- (56) Xu, L.; Miao, X.; Zha, B.; Deng, W. Hydrogen-Bonding-Induced Polymorphous Phase Transitions in 2D Organic Nanostructures. *Chemistry - An Asian Journal* **2013**, *8*, 926–933.
- (57) Ciesielski, A.; Haar, S.; Bényei, A.; Paragi, G.; Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; Masiero, S.; Szolomájer, J.; Samorì, P.; Spada, G. P.; *et al.* Self-Assembly of N³-Substituted Xanthenes in the Solid State and at the Solid-Liquid Interface. *Langmuir* **2013**, *29*, 7283–7290.
- (58) Ciesielski, A.; Haar, S.; Paragi, G.; Kupihár, Z.; Kele, Z.; Masiero, S.; Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M.; Spada, G. P.; Kovács, L.; *et al.* Supramolecular H-Bonded Porous Networks at Surfaces: Exploiting Primary and Secondary Interactions in a Bi-Component Melamine-xanthine System. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 12442.
- (59) Champness, N. R. Surface Chemistry: Building with Molecules. *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 671–672.
- (60) Gourdon, A. On-Surface Covalent Coupling in Ultrahigh Vacuum. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 6950–6953.
- (61) Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Hecht, S. Nano-Architectures by Covalent Assembly of Molecular Building Blocks. *Nature* **2007**, *2*, 687–691.
- (62) Zwaneveld, N. A. A.; Pawlak, R.; Abel, M.; Catalin, D.; Gimes, D.; Bertin, D.; Porte, L. Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6678–6679.
- (63) Matena, M.; Riehm, T.; Stöhr, M.; Jung, T. A.; Gade, L. H. Transforming Surface Coordination Polymers into Covalent Surface Polymers: Linked Polycondensed Aromatics through Oligomerization of N-Heterocyclic Carbene Intermediates. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2414–2417.
- (64) Di Giovannantonio, M.; Garah, M. El; Lipton-Duffin, J.; Meunier, V.; Cardenas, L.; Fagot Revurat, Y.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Perepichka, D. F.; Rosei, F.; *et al.* Insight into Organometallic Intermediate and Its Evolution to Covalent Bonding in Surface-Confined Ullmann Polymerization. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8190–8198.

- (65) Eichhorn, J.; Nieckarz, D.; Ochs, O.; Samanta, D.; Schmittel, M.; Szabelski, P. J.; Lackinger, M. On-Surface Ullmann Coupling: The Influence of Kinetic Reaction Parameters on the Morphology and Quality of Covalent Networks. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7880–7889.
- (66) Ciesielski, A.; Garah, M. El; Haar, S.; Kovaříček, P.; Lehn, J.-M.; Samorì, P. Dynamic Covalent Chemistry of Bisimines at the Solid/liquid Interface Monitored by Scanning Tunnelling Microscopy. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 1017–1023.
- (67) Hirsch, B. E.; McDonald, K. P.; Qiao, B.; Flood, A. H.; Tait, S. L. Selective Anion-Induced Crystal Switching and Binding in Surface Monolayers Modulated by Electric Fields from Scanning Probes. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10858–10869.
- (68) Blunt, M. O.; Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Katayama, K.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. Temperature-Induced Structural Phase Transitions in a Two-Dimensional Self-Assembled Network. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 12068–12075.
- (69) Bellec, A.; Arrigoni, C.; Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J.; Charra, F. Solution-Growth Kinetics and Thermodynamics of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 124702.
- (70) Ciesielski, A.; Lena, S.; Masiero, S.; Spada, G. P.; Samorì, P. Dynamers at the Solid-Liquid Interface: Controlling the Reversible Assembly/Reassembly Process between Two Highly Ordered Supramolecular Guanine Motifs. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1963–1966.
- (71) Samorì, P.; Engelkamp, H.; de Witte, P.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J.; Rabe, J. P. Self-Assembly and Manipulation of Crown Ether Phthalocyanines at the Gel-Graphite Interface. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2348–2350.
- (72) Yoshimoto, S.; Suto, K.; Tada, A.; Kobayashi, N.; Itaya, K. Effect of Adlayer Structure on the Host-Guest Recognition between Calcium and Crown-Ether-Substituted Phthalocyanine Arrays on Au Single-Crystal Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8020–8027.
- (73) Ohira, A.; Sakata, M.; Hirayama, C.; Kunitake, M. 2D-Supramolecular Arrangements of Dibenzo-18-Crown-6-Ether and Its Inclusion Complex with Potassium Ion by Potential Controlled Adsorption. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 251–253.
- (74) Down, J. L.; Lewis, J.; Moore, B.; Wilkinson, G. The Solubility of Alkali Metals in Ethers. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 3767–3773.
- (75) Kromer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bauerle, P. Synthesis of the First Fully Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 3481.
- (76) Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. Complexation of C60 on a Cyclothiophene Monolayer Template. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 447–451.
- (77) Tahara, K.; Lei, S.; Mamdouh, W.; Yamaguchi, Y.; Ichikawa, T.; Uji-i, H.; Sonoda, M.; Hirose, K.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; *et al.* Site-Selective Guest Inclusion in Molecular Networks of Butadiyne-Bridged Pyridino and Benzeno Square Macrocycles on a Surface. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6666–6667.
- (78) Höger, S.; Bonrad, K.; Mourran, A.; Beginn, U.; Möller, M. Synthesis, Aggregation, and Adsorption Phenomena of Shape-Persistent Macrocycles with Extraannular

- Polyalkyl Substituents. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 5651–5659.
- (79) Pan, G.-B.; Liu, J.-M.; Zhang, H.-M.; Wan, L.-J.; Zheng, Q.-Y.; Bai, C.-L. Configurations of a Calix[8]arene and a C60/Calix[8]arene Complex on a Au(111) Surface. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 2747–2751.
- (80) Barth, J. V. Molecular Architectonic on Metal Surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 375–407.
- (81) Bartels, L. Tailoring Molecular Layers at Metal Surfaces. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 87–95.
- (82) Bonifazi, D.; Mohnani, S.; Llanes-Pallas, A. Supramolecular Chemistry at Interfaces: Molecular Recognition on Nanopatterned Porous Surfaces. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 7004–7025.
- (83) Dmitriev, A.; Lin, N.; Weckesser, J.; Barth, J. V.; Kern, K. Supramolecular Assemblies of Trimesic Acid on a Cu(100) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6907–6912.
- (84) Griessl, S.; Lackinger, M.; Edelwirth, M.; Hietschold, M.; Heckl, W. M. Self-Assembled Two-Dimensional Molecular Host-Guest Architectures from Trimesic Acid. *Single Molecules* **2002**, *3*, 25–31.
- (85) Schlickum, U.; Decker, R.; Klappenberger, F.; Zoppellaro, G.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Silanes, I.; Arnau, A.; Kern, K.; Brune, H.; *et al.* Metal–Organic Honeycomb Nanomeshes with Tunable Cavity Size. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3813–3817.
- (86) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. Emergence of a CNH and Cyano Complex Based Organometallic Chemistry. *Chemical reviews* **1993**, *93*, 1243–1280.
- (87) Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Lei, S.; Szabelski, P.; Rżysko, W.; Inukai, K.; Blunt, M. O.; Tobe, Y.; De Feyter, S. One Building Block, Two Different Nanoporous Self-Assembled Monolayers: A Combined STM and Monte Carlo Study. *ACS Nano* **2012**, *6*, 897–903.
- (88) Tahara, K.; Adisoejoso, J.; Inukai, K.; Lei, S.; Noguchi, A.; Li, B.; Vanderlinden, W.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Harnessing by a Diacetylene Unit: A Molecular Design for Porous Two-Dimensional Network Formation at the Liquid/solid Interface. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 2831.
- (89) Bléger, D.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Schull, G.; Huard, A.; Douillard, L.; Fiorini-Debuischert, C.; Charra, F. Surface Noncovalent Bonding for Rational Design of Hierarchical Molecular Self-Assemblies. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7404–7407.
- (90) Arrigoni, C.; Schull, G.; Bléger, D.; Douillard, L.; Fiorini-Debuischert, C.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J.; Charra, F. Structure and Epitaxial Registry on Graphite of a Series of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 190–194.
- (91) Schull, G. Dynamique D’auto-Assemblages Moléculaires Bidimensionnels. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2006.
- (92) Charra, F.; Cousty, J. Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal. *Physical review letters* **1998**, *80*, 1682.
- (93) Arrigoni, C. Monocouches Nanoporeuses Auto-Assemblées Sur Graphite : Contrôle et Modulation Des Propriétés de Tamis Moléculaire. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2010.
- (94) Bléger, D. Nanostructuration Du Graphite HOPG Par Des Auto-Assemblages Moléculaires Organiques : Du Contrôle de L’organisation Bidimensionnelle à La

- Construction D'édifices Tridimensionnels. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2008.
- (95) Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; Phillips, M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H. Controlling Molecular Deposition and Layer Structure with Supramolecular Surface Assemblies. *J. Phys. Chem* **1987**, *91*, 6269–6271.
- (96) Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X.; Cai, C.; Barth, J. V.; Kern, K. Steering Molecular Organization and Host-guest Interactions Using Two-Dimensional Nanoporous Coordination Systems. *Nature Materials* **2004**, *3*, 229–233.
- (97) Shen, Y.-T.; Deng, K.; Zeng, Q.-D.; Wang, C. Size-Selective Effects on Fullerene Adsorption by Nanoporous Molecular Networks. *Small* **2010**, *6*, 76–80.
- (98) Matino, F.; Schull, G.; Köhler, F.; Gabutti, S.; Mayor, M.; Berndt, R. Electronic Decoupling of a Cyclophane from a Metal Surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 961–964.
- (99) Watson, M. D.; Jäckel, F.; Severin, N.; Rabe, J. P.; Müllen, K. A Hexa- *p eri* -Hexabenzocoronene Cyclophane: An Addition to the Toolbox for Molecular Electronics. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1402–1407.
- (100) Tanaka, H.; Ikeda, T.; Takeuchi, M.; Sada, K.; Shinkai, S.; Kawai, T. Molecular Rotation in Self-Assembled Multidecker Porphyrin Complexes. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9575–9582.
- (101) Lei, S.-B.; Deng, K.; Yang, Y.-L.; Zeng, Q.-D.; Wang, C.; Jiang, J.-Z. Electric Driven Molecular Switching of Asymmetric Tris(phthalocyaninato) Lutetium Triple-Decker Complex at the Liquid/Solid Interface. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1836–1843.
- (102) Boer, D. den; Habets, T.; Coenen, M. J. J.; van der Maas, M.; Peters, T. P. J.; Crossley, M. J.; Khoury, T.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M.; Speller, S.; *et al.* Controlled Templating of Porphyrins by a Molecular Command Layer. *Langmuir* **2011**, *27*, 2644–2651.
- (103) Piot, L.; Marchenko, A.; Wu, J.; Müllen, K.; Fichou, D. Structural Evolution of Hexa-Peri-Hexabenzocoronene Adlayers in Heteroepitaxy on N-Pentacontane Template Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16245.
- (104) Li, J.; Wieghold, S.; Öner, M. A.; Simon, P.; Hauf, M. V.; Margapoti, E.; Garrido, J. A.; Esch, F.; Palma, C.-A.; Barth, J. V. Three-Dimensional Bicomponent Supramolecular Nanoporous Self-Assembly on a Hybrid All-Carbon Atomically Flat and Transparent Platform. *Nano Letters* **2014**, *14*, 4486–4492.
- (105) Ciesielski, A.; Cadeddu, A.; Palma, C.-A.; Gorczyński, A.; Patroniak, V.; Cecchini, M.; Samorì, P. Self-Templating 2D Supramolecular Networks: A New Avenue to Reach Control over a Bilayer Formation. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4125.
- (106) Klymchenko, A. S.; Slevin, J.; Binnemans, K.; De Feyter, S. Two-Dimensional Self-Assembly and Phase Behavior of an Alkoxylated Sandwich-Type Bisphthalocyanine and Its Phthalocyanine Analogues at the Liquid–Solid Interface. *Langmuir* **2006**, *22*, 723–728.
- (107) Blunt, M. O.; Russell, J. C.; Gimenez-Lopez, M. del C.; Taleb, N.; Lin, X.; Schröder, M.; Champness, N. R.; Beton, P. H. Guest-Induced Growth of a Surface-Based Supramolecular Bilayer. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 74–78.
- (108) Baisch, B.; Raffa, D.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R. Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 442–443.

- (109) Bléger, D.; Ciesielski, A.; Samorì, P.; Hecht, S. Photoswitching Vertically Oriented Azobenzene Self-Assembled Monolayers at the Solid-Liquid Interface. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 14256–14260.
- (110) Bléger, D.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Arfaoui, I.; Metgé, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F. Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophane-Based Nanopillars. *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 8540–8543.
- (111) Bakhma, A. Conception, Synthèse et Caractérisation de Tectons Janus Pour Le Contrôle D'auto-Assemblages Moléculaires Tridimensionnels Fonctionnels Sur HOPG. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2012.
- (112) Du, P.; Jaouen, M.; Bocheux, A.; Bourgogne, C.; Han, Z.; Bouchiat, V.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; *et al.* Surface-Confined Self-Assembled Janus Tectons: A Versatile Platform towards the Noncovalent Functionalization of Graphene. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 10224–10230.
- (113) Zabet-Khosousi, A.; Dhirani, A.-A. Charge Transport in Nanoparticle Assemblies. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 4072–4124.
- (114) Pelaz, B.; Jaber, S.; de Aberasturi, D. J.; Wulf, V.; Aida, T.; la Fuente, J. M. de; Feldmann, J.; Gaub, H. E.; Josephson, L.; Kagan, C. R.; *et al.* The State of Nanoparticle-Based Nanoscience and Biotechnology: Progress, Promises, and Challenges. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8468–8483.
- (115) Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18–52.
- (116) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- (117) Ozbay, E. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science* **2006**, *311*, 189–193.
- (118) Lee, J.; Govorov, A. O.; Kotov, N. A. Nanoparticle Assemblies with Molecular Springs: A Nanoscale Thermometer. *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 7605–7608.
- (119) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, *287*, 1989.
- (120) Goubet, N.; Richardi, J.; Albouy, P.-A.; Pileni, M.-P. Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media? *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2693–2704.
- (121) Djebaili, T. Simulations Atomistiques Des Interactions Des Nanoparticules D'or. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2014.
- (122) Lisiecki, I.; Parker, D.; Salzemann, C.; Pileni, M. P. Face-Centered Cubic Supracrystals and Disordered Three-Dimensional Assemblies of 7.5 Nm Cobalt Nanocrystals: Influence of the Mesoscopic Ordering on the Magnetic Properties. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4030–4036.
- (123) Wikander, K.; Petit, C.; Holmberg, K.; Pileni, M.-P. Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods. *Langmuir* **2006**, *22*, 4863–4868.
- (124) Varanda, L. C.; Jafelicci, M. Self-Assembled FePt Nanocrystals with Large Coercivity: Reduction of the Fcc-to-L10 Ordering Temperature. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11062–11066.
- (125) Grzybowski, B. A.; Wilmer, C. E.; Kim, J.; Browne, K. P.; Bishop, K. J. M. Self-Assembly: From Crystals to Cells. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1110.

- (126) Yang, J.; Yang, J.; Ying, J. Y. Morphology and Lateral Strain Control of Pt Nanoparticles *via* Core–Shell Construction Using Alloy AgPd Core Toward Oxygen Reduction Reaction. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9373–9382.
- (127) Andrieux-Ledier, A. Elaboration de Nanoparticules D'argent Par Réduction de Sels Métallo-Organiques Contrôle de Taille, Stabilité, Organisation et Propriétés Physiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2012.
- (128) Salzemann, C.; Zhai, W.; Goubet, N.; Pileni, M.-P. How to Tune the Au Internanocrystal Distance in Two-Dimensional Self-Ordered Superlattices. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 149–154.
- (129) Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt₃ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11480–11485.
- (130) Bishop, K. J.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *small* **2009**, *5*, 1600–1630.
- (131) Aldaye, F. A.; Palmer, A. L.; Sleiman, H. F. Assembling Materials with DNA as the Guide. *science* **2008**, *321*, 1795–1799.
- (132) Shenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M. Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 657–669.
- (133) Scopsi, L.; Wang, B. L.; Larsson, L. I. Nonspecific Immunocytochemical Reactions with Certain Neurohormonal Peptides and Basic Peptide Sequences. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* **1986**, *34*, 1469–1475.
- (134) van den Brom, C. R.; Arfaoui, I.; Cren, T.; Hessen, B.; Palstra, T. T. M.; De Hosson, J. T. M.; Rudolf, P. Selective Immobilization of Nanoparticles on Surfaces by Molecular Recognition Using Simple Multiple H-Bonding Functionalities. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2045–2052.
- (135) Wei, X.; Tong, W.; Fidler, V.; Zimmt, M. B. Reactive Capture of Gold Nanoparticles by Strongly Physisorbed Monolayers on Graphite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *387*, 221–227.
- (136) Hoeppener, S.; Chi, L.; Fuchs, H. Formation of Au₅₅ Strands on a Molecular Template at the Solid–Liquid Interface. *Nano Letters* **2002**, *2*, 459–463.
- (137) Lei, S.-B.; Wang, C.; Yin, S.-X.; Wan, L.-J.; Bai, C.-L. Assembling Nanometer Nickel Particles into Ordered Arrays. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1114–1117.
- (138) Makarova, M.; Mandal, S. K.; Okawa, Y.; Aono, M. Ordered Monomolecular Layers as a Template for the Regular Arrangement of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2013**, *29*, 7334–7343.
- (139) Mezour, M. A.; Perepichka, I. I.; Zhu, J.; Lennox, R. B.; Perepichka, D. F. Directing the Assembly of Gold Nanoparticles with Two-Dimensional Molecular Networks. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2214–2222.
- (140) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical review letters* **1983**, *50*, 120.
- (141) Giancarlo, L. C.; Flynn, G. W. Raising Flags: Applications of Chemical Marker Groups To Study Self-Assembly, Chirality, and Orientation of Interfacial Films by Scanning Tunneling Microscopy. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 491–501.
- (142) De Feyter, S.; De Schryver, F. C. Self-Assembly at the Liquid/Solid Interface: STM Reveals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 4290–4302.

- (143) Pong, W.-T.; Durkan, C. A Review and Outlook for an Anomaly of Scanning Tunnelling Microscopy (STM): Superlattices on Graphite. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, *38*, R329–R355.
- (144) Xhie, J.; Sattler, K.; Ge, M.; Venkateswaran, N. Giant and Supergiant Lattices on Graphite. *Physical Review B* **1993**, *47*, 15835–15841.
- (145) Charra, F.; Cousty, J. Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal. *Physical review letters* **1998**, *80*, 1682.
- (146) Ando, R.; Ono, H.; Yagyu, T.; Maeda, M. Spectroscopic Characterization of Mononuclear, Binuclear, and Insoluble Polynuclear oxovanadium(IV)–Schiff Base Complexes and Their Oxidation Catalysis. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 817–823.
- (147) Li, J. *Synthèse et Caractérisations de Molécules Pi-Conjuguées Pour La Nanostructuration de Surface*; Rapport de stage; Université de Paris 6, 2012.
- (148) Kang, Y.; Murray, C. B. Synthesis and Electrocatalytic Properties of Cubic Mn–Pt Nanocrystals (Nanocubes). *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7568–7569.
- (149) Lu, Z.; Chepulsii, R. V.; Butler, W. H. First-Principles Study of Magnetic Properties of L 1 0 -Ordered MnPt and FePt Alloys. *Physical Review B* **2010**, *81*.
- (150) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid–liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (151) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- (152) Demortiere, A.; Petit, C. First Synthesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic Co X Pt_{100-X} Nanoalloys. *Langmuir* **2007**, *23*, 8575–8584.
- (153) Tzitzios, V.; Niarchos, D.; Margariti, G.; Fidler, J.; Petridis, D. Synthesis of CoPt Nanoparticles by a Modified Polyol Method: Characterization and Magnetic Properties. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 287–291.
- (154) Herricks, T.; Chen, J.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate. *Nano Letters* **2004**, *4*, 2367–2371.
- (155) Van, L. P.; Kyrylyuk, V.; Polesel-Maris, J.; Thoyer, F.; Lubin, C.; Cousty, J. Experimental Three-Dimensional Description of the Liquid Hexadecane/Graphite Interface. *Langmuir* **2009**, *25*, 639–642.
- (156) Shi, W.; Ding, Y. J.; Fang, C.; Pan, Q.; Gu, Q. Investigation of Charge Effects on Poling and Stability for Corona-Poled Polymer Films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2003**, *77*, 567–570.
- (157) Fedosov, S. N.; Sergeeva, A. E.; Revenyuk, T. A.; Butenko, A. F. Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric and Nonlinear Optical Polymers. *Condensed Matter* **2007**, *0705*, 177.
- (158) Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *Journal of Applied Physics* **1978**, *49*, 3993.
- (159) Rivnay, J.; Jimison, L. H.; Northrup, J. E.; Toney, M. F.; Noriega, R.; Lu, S.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Salleo, A. Large Modulation of Carrier Transport by Grain-Boundary Molecular Packing and Microstructure in Organic Thin Films. *Nature Materials* **2009**, *8*, 952–958.
- (160) Chen, M.; Nikles, D. E. Synthesis of Spherical FePd and CoPt Nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2002**, *91*, 8477.

- (161) Wang, C.; Daimon, H.; Onodera, T.; Koda, T.; Sun, S. A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3588–3591.
- (162) Kadokawa, J.; Tanaka, Y.; Yamashita, Y.; Yamamoto, K. Synthesis of Poly(spiropyran)s by Polycondensation and Their Photoisomerization Behaviors. *European Polymer Journal* **2012**, *48*, 549–559.
- (163) Freiherr von Richthofen, C.-G.; Feldscher, B.; Lippert, K.-A.; Stammeler, A.; Bögge, H.; Glaser, T. Electronic and Molecular Structures of Heteroradialenes: A Combined Synthetic, Computational, Spectroscopic, and Structural Study Identifying IR Spectroscopy as a Simple but Powerful Experimental Probe. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2013**, *68*.
- (164) Zhou, H.; Maris, T.; Wuest, J. D. Using Systematic Comparisons of 2D and 3D Structures To Reveal Principles of Molecular Organization. Tetraesters of Linear Bisophthalic Acids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 13052–13062.
- (165) Lenfant, S. Monocouches Organiques Auto-Assemblées Pour La Réalisation de Diodes Moléculaires. Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 2001.
- (166) Li, Z.; Wang, Y.; Kozbial, A.; Shenoy, G.; Zhou, F.; McGinley, R.; Ireland, P.; Morganstein, B.; Kunkel, A.; Surwade, S. P.; *et al.* Effect of Airborne Contaminants on the Wettability of Supported Graphene and Graphite. *Nature Materials* **2013**, *12*, 925–931.
- (167) Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. Preparation of Particulate Mono- and Multilayers from Surfactant-Stabilized, Nanosized Magnetite Crystallites. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 4506–4510.
- (168) Bléger, D.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J.; Bocheux, A.; Latil, S.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F. Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6562–6566.
- (169) Dubeau, D. Y.; Arce, P. M.; Schoenfeld, R. A.; Raghav, N.; Cortopassi, G. A.; Hecht, S. M. Synthesis and Characterization of mitoQ and Idebenone Analogues as Mediators of Oxygen Consumption in Mitochondria. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2010**, *18*, 6429–6441.
- (170) Pittelkow, M.; Nielsen, C. B.; Broeren, M. A. C.; van Dongen, J. L. J.; van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W.; Christensen, J. B. Molecular Recognition: Comparative Study of a Tunable Host-Guest System by Using a Fluorescent Model System and Collision-Induced Dissociation Mass Spectrometry on Dendrimers. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 5126–5135.
- (171) Pechlivanidis, Z.; Hopf, H.; Ernst, L. Paracyclophanes: Extending the Bridges. Synthesis. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 223–237.
- (172) Norio, M.; Kinji, Y.; Akira, S. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437–3440.
- (173) Smith, G. B.; Dezeny, G. C.; Hughes, D. L.; King, A. O.; Verhoeven, T. R. Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 8151–8156.
- (174) Casado, A. L.; Espinet, P. On the Configuration Resulting from Oxidative Addition of RX to Pd(PPh₃)(4) and the Mechanism of the Cis-to-Trans Isomerization of

- PdRX(PPh₃)(2) Complexes (R Equals Aryl, X Equals Halide). *Organometallics* **1998**, *17*, 954–959.
- (175) Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Maseras, F. Computational Characterization of the Role of the Base in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9298–9307.
- (176) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. Novel and Convenient Method for the Stereo- and Regiospecific Synthesis of Conjugated Alkadienes and Alkynes via the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of 1-Alkenylboranes with Bromoalkenes and Bromoalkynes. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 972–980.
- (177) Gillie, A.; Stille, J. K. Mechanisms of 1,1-Reductive Elimination from Palladium. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 4933–4941.
- (178) Roy, K.-M. Sulfones and Sulfoxides. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- (179) Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A. Surface Plasmon Enhanced Silicon Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 093105.
- (180) Minh Hiep, H.; Endo, T.; Kerman, K.; Chikae, M.; Kim, D.-K.; Yamamura, S.; Takamura, Y.; Tamiya, E. A Localized Surface Plasmon Resonance Based Immunosensor for the Detection of Casein in Milk. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8*, 331–338.
- (181) Zhang, H.-M.; Xie, Z.-X.; Mao, B.-W.; Xu, X. Self-Assembly of Normal Alkanes on the Au (111) Surfaces. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1415–1422.
- (182) Clair, S.; Pons, S.; Seitsonen, A. P.; Brune, H.; Kern, K.; Barth, J. V. STM Study of Terephthalic Acid Self-Assembly on Au(111): Hydrogen-Bonded Sheets on an Inhomogeneous Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14585–14590.
- (183) Cebula, I.; Smith, E. F.; Gimenez-Lopez, M. del C.; Yang, S.; Schröder, M.; Champness, N. R.; Beton, P. H. Packing of Isophthalate Tetracarboxylic Acids on Au(111): Rows and Disordered Herringbone Structures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 18381–18385.
- (184) Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Physical review letters* **1983**, *50*, 1998.
- (185) Becker, R. S.; Golovchenko, J. A.; Hamann, D. R.; Swartzentruber, B. S. Real-Space Observation of Surface States on Si (111) 7x7 with the Tunneling Microscope. *Physical review letters* **1985**, *55*, 2032.